

14. 4. 2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

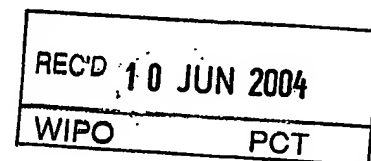
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年   9 月 1 2 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 3 2 1 8 9 3  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 3 - 3 2 1 8 9 3 ]

出      願      人            日 本 曹 達 株 式 会 社  
Applicant(s):

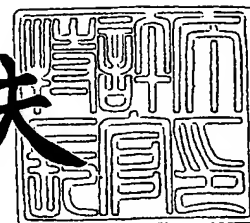


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年   5 月 2 8 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願  
【整理番号】 03P00098  
【あて先】 特許庁長官殿  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸 1 2 - 5 4 日本曹達株式会社 高機能材料研究所内  
    【氏名】 木村 信夫  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸 1 2 - 5 4 日本曹達株式会社 高機能材料研究所内  
    【氏名】 藤田 佳孝  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸 1 2 - 5 4 日本曹達株式会社 高機能材料研究所内  
    【氏名】 中本 憲史  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000004307  
    【氏名又は名称】 日本曹達株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100113860  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 松橋 泰典  
【先の出願に基づく優先権主張】  
    【出願番号】 特願2003-109719  
    【出願日】 平成15年 4月15日  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 005256  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【包括委任状番号】 9906184

## 【書類名】 特許請求の範囲

## 【請求項 1】

基板表面上への有機薄膜製造方法において、少なくとも 1 以上の加水分解性基を有する金属系界面活性剤、及び該金属系界面活性剤と相互作用し得る触媒を含む有機溶媒溶液に、該基板を接触させる工程を含み、該有機溶媒溶液中の水分量を所定量範囲内にすることを特徴とする有機薄膜製造方法。

## 【請求項 2】

基板表面上への有機薄膜製造方法において、少なくとも 1 以上の加水分解性基を有する金属系界面活性剤、及び該金属系界面活性剤と相互作用し得る触媒を含む有機溶媒溶液に、該基板を接触させる工程を含み、該有機溶媒溶液中の水分量を所定量範囲内に保持し、同一溶液を用いて該工程を 2 回以上繰り返すことを特徴とする有機薄膜製造方法。

## 【請求項 3】

同一溶液を用いて該工程を 2 回以上繰り返すことが、同一溶液を用いて、2 以上の該基板に対して該工程を行なうことであることを特徴とする請求項 2 に記載の有機薄膜製造方法。

## 【請求項 4】

該基板を接触させる工程が、該基板を該有機溶媒溶液中に浸漬させる工程であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の有機薄膜製造方法。

## 【請求項 5】

該基板を接触させる工程の後、該基板を洗浄する工程を設けることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の有機薄膜製造方法。

## 【請求項 6】

該基板を接触させる工程の後、該基板を加熱する工程を設けることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の有機薄膜製造方法。

## 【請求項 7】

水分量を所定量範囲にするまたは保持する手段が、有機溶媒溶液に接触して水層を設けることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の有機薄膜製造方法。

## 【請求項 8】

水分量を所定量範囲にするまたは保持する手段が、該有機溶媒溶液中に、保水することができる物質に水分を含ませた状態で共存させておくことを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の有機薄膜製造方法。

## 【請求項 9】

保水することができる物質が、ガラス繊維フィルターであることを特徴とする請求項 8 に記載の有機薄膜製造方法。

## 【請求項 10】

水分量を所定量範囲にするまたは保持する手段が、該有機溶媒溶液中に、水分を含む気体を吹き込む手段であることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の有機薄膜製造方法。

## 【請求項 11】

所定量範囲の水分量が 50～1000 ppm の範囲であることを特徴とする請求項 1～10 のいずれかに記載の有機薄膜製造方法。

## 【請求項 12】

所定量範囲の水分量が、一部採取した該溶液をカールフィッシャー法で測定した値であることを特徴とする請求項 1～11 のいずれかに記載の有機薄膜製造方法。

## 【請求項 13】

有機溶媒が、炭化水素系溶媒であることを特徴とする請求項 1～12 のいずれかに記載の有機薄膜製造方法。

## 【請求項 14】

金属系界面活性剤と相互作用し得る触媒が、金属酸化物、金属アルコキシド類、金属アルコキシド類部分加水分解生成物、シラノール縮合触媒、及び酸触媒からなる群から選ば

れる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1～13 のいずれかに記載の有機薄膜製造方法。

【請求項 15】

金属アルコキシド類部分加水分解生成物が、有機溶媒中、酸、塩基、及び／または分散安定化剤の非存在下、凝集せずに安定に分散している性質を有することを特徴とする請求項 14 に記載の有機薄膜製造方法。

【請求項 16】

金属アルコキシド類部分加水分解生成物が、有機溶媒中、酸、塩基、及び／または分散安定化剤の非存在下、金属アルコキシド類に対し 0.5～2.0 倍モル未満の水を用い、-100℃から有機溶媒還流温度範囲で加水分解して得られた生成物であることを特徴とする請求項 14 または 15 に記載の有機薄膜製造方法。

【請求項 17】

金属酸化物、金属アルコキシド類、金属アルコキシド類部分加水分解生成物中の金属が、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、ケイ素、ゲルマニウム、インジウム、スズ、タンタル、亜鉛、タングステン、鉛からなる群から選ばれる 1 種以上であることを特徴とする請求項 14～16 のいずれかに記載の有機薄膜製造方法。

【請求項 18】

有機薄膜が、結晶性の膜であることを特徴とする請求項 1～17 のいずれかに記載の有機薄膜製造方法。

【請求項 19】

有機薄膜が、単分子膜であることを特徴とする請求項 1～18 のいずれかに記載の有機薄膜製造方法。

【請求項 20】

基板がその表面に活性水素を含む基板であることを特徴とする請求項 1～19 のいずれかに記載の有機薄膜製造方法。

【請求項 21】

有機薄膜が、化学吸着膜であることを特徴とする請求項 1～20 のいずれかに記載の有機薄膜製造方法。

【請求項 22】

有機薄膜が、自己集合膜であることを特徴とする請求項 1～21 のいずれかに記載の有機薄膜製造方法。

【請求項 23】

少なくとも 1 以上の加水分解性基を有する金属系界面活性剤が、式 (I)

【化 1】



(式中、 $R^1$ は、1価炭化水素基、置換基を有する 1 価炭化水素基、1 価ハロゲン化炭化水素基、連結基を含む 1 価炭化水素基、または、連結基を含む 1 価ハロゲン化炭化水素基を表し、Mは、ケイ素原子、ゲルマニウム原子、スズ原子、チタン原子、及びジルコニウム原子からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の金属原子を表し、Xは、加水分解性基を表し、nは、1～(m-1)のいずれかの整数を表し、mはMの原子価を表し、nが2以上の場合、 $R^1$ は、同一または相異なっているいてもよく、(m-n)が2以上の場合、Xは、同一または相異なっているいてもよい。)で表される化合物であることを特徴とする請求項 1～22 のいずれかに記載の有機薄膜製造方法。

【請求項 24】

加水分解性基または式 (I) 中の X が、C1～C6 アルコキシ基、またはアシルオキシ基であることが特徴とする請求項 1～23 のいずれかに記載の有機薄膜製造方法。

【請求項 25】

基板が、ガラス、シリコンウェハー、セラミックス、金属、およびプラスチックから選ばれる少なくとも一つから構成されていることを特徴とする請求項 1～24 のいずれかに記載の有機薄膜製造方法。

【請求項 26】

有機溶媒中、少なくとも 1 以上の加水分解性基を有する金属系界面活性剤を、該金属系界面活性剤と相互作用し得る触媒と水で処理した溶液を、溶液中の水分量を所定量範囲内に保持する手段とともに、容器詰めすることを特徴とする基板表面上への有機薄膜製造用溶液の保存方法。

【請求項 27】

水分量を所定量範囲内に保持する手段が、有機溶媒に接触して水層を設けることを特徴とする請求項 26 に記載の保存方法。

【請求項 28】

水分量を所定量範囲内に保持する手段が、該有機溶媒溶液中に、保水することができる物質に水分を含ませた状態で共存させておくことであることを特徴とする請求項 26 に記載の保存方法。

【請求項 29】

保水することができる物質が、ガラス繊維フィルターであることを特徴とする請求項 28 に記載の保存方法。

【請求項 30】

所定量以上の水分量が 50～1000 ppm の範囲であることを特徴とする請求項 26～29 のいずれかに記載の保存方法。

【請求項 31】

所定量範囲の水分量が、一部採取した該溶液をカールフィッシャー法で測定した値であることを特徴とする請求項 26～30 のいずれかに記載の保存方法。

【請求項 32】

有機溶媒が、炭化水素系溶媒であることを特徴とする請求項 26～31 のいずれかに記載の保存方法。

【請求項 33】

金属系界面活性剤と相互作用し得る触媒が、金属酸化物、金属アルコキシド類、金属アルコキシド類部分加水分解生成物、シラノール縮合触媒、及び酸触媒からなる群から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 26～32 のいずれかに記載の保存方法。

【請求項 34】

金属アルコキシド類部分加水分解生成物が、有機溶媒中、酸、塩基、及び／または分散安定化剤の非存在下、凝集せずに安定に分散している性質を有することを特徴とする請求項 26～33 のいずれかに記載の保存方法。

【請求項 35】

金属アルコキシド類部分加水分解生成物が、有機溶媒中、酸、塩基、及び／または分散安定化剤の非存在下、金属アルコキシド類に対し 0.5～2.0 倍モル未満の水を用い、－100 から有機溶媒還流温度範囲で加水分解して得られた生成物であることを特徴とする請求項 26～34 のいずれかに記載の保存方法。

【請求項 36】

金属酸化物、金属アルコキシド類、金属アルコキシド類部分加水分解生成物中の金属が、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、ケイ素、ゲルマニウム、インジウム、スズ、タンタル、亜鉛、タングステン、鉛からなる群から選ばれる 1 種以上であることを特徴とする請求項 26～35 のいずれかに記載の保存方法。

【請求項 37】

有機薄膜が、結晶性の膜であることを特徴とする請求項 26～36 のいずれかに記載の保存方法。

【請求項 38】

有機薄膜が、単分子膜であることを特徴とする請求項 26～37 のいずれかに記載の保存方法。

【請求項 39】

基板がその表面に活性水素を含む基板であることを特徴とする請求項 26～38 のいずれかに記載の保存方法。

【請求項 40】

有機薄膜が、化学吸着膜であることを特徴とする請求項 26～39 のいずれかに記載の保存方法。

【請求項 41】

有機薄膜が、自己集合膜であることを特徴とする請求項 26～40 のいずれかに記載の保存方法。

【請求項 42】

少なくとも 1 以上の加水分解性基を有する金属系界面活性剤が、式 (I)

【化 2】



(式中、 $R^1$ は、1価炭化水素基、置換基を有する 1 価炭化水素基、1 価ハロゲン化炭化水素基、連結基を含む 1 価炭化水素基、または、連結基を含む 1 価ハロゲン化炭化水素基を表し、Mは、ケイ素原子、ゲルマニウム原子、スズ原子、チタン原子、及びジルコニウム原子からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の金属原子を表し、Xは、加水分解性基を表し、nは、1～(m-1) のいずれかの整数を表し、mはMの原子価を表し、nが 2 以上の場合、 $R^1$ は、同一または相異なってもよく、(m-n) が 2 以上の場合、Xは、同一または相異なってもよい。) で表される化合物であることを特徴とする請求項 26～41 のいずれかに記載の保存方法。

【請求項 43】

加水分解性基、または式 (I) 中の X が、C1～C6 アルコキシ基、またはアシルオキシ基であることを特徴とする請求項 26～42 のいずれかに記載の保存方法。

【請求項 44】

基板が、ガラス、シリコンウェハー、セラミックス、金属、およびプラスチックから選ばれる少なくとも一つから構成されることを特徴とする請求項 26～43 のいずれかに記載の保存方法。

【請求項 45】

基板表面上へ自己集合膜を製造する溶液であって、自己集合膜を形成する分子が、溶液中において集合体を形成していることを特徴とする自己集合膜形成溶液。

【請求項 46】

自己集合膜を形成する分子が、少なくとも 1 以上の加水分解性基を有する金属系界面活性剤であることを特徴とする請求項 45 に記載の自己集合膜形成溶液。

【請求項 47】

該集合体が、少なくとも 1 以上の加水分解性基を金属系界面活性剤と相互作用し得る触媒と水で処理して得られることを特徴とする請求項 45 または 46 に記載の自己集合膜形成溶液。

【請求項 48】

該集合体の平均粒径が、10～1000 nm の範囲であることを特徴とする請求項 45～47 のいずれかに記載の自己集合膜形成溶液。

【請求項 49】

同一溶媒中で、該集合体のゼータ電位値が、該基板のゼータ電位値以上であることを特徴とする請求項 45～48 のいずれかに記載の自己集合膜形成溶液。

【請求項 50】

自己集合膜が、結晶性の膜であることを特徴とする請求 45～49 のいずれかに記載の自己集合膜形成溶液。

【請求項 51】

自己集合膜が、単分子膜であることを特徴とする請求項 45～50 のいずれかに記載の自己集合膜形成溶液。

【請求項 52】

基板がその表面に活性水素を含む基板であることを特徴とする請求項 45～51 のいずれかに記載の自己集合膜形成溶液。

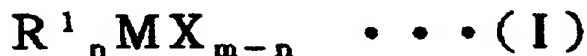
【請求項 53】

自己集合膜が、化学吸着膜であることを特徴とする請求項 45～52 のいずれかに記載の自己集合膜形成溶液。

【請求項 54】

少なくとも 1 以上の加水分解性基を有する金属系界面活性剤が、式 (I)

【化 3】



(式中、 $R^1$ は、1価炭化水素基、置換基を有する 1 価炭化水素基、1 価ハロゲン化炭化水素基、連結基を含む 1 価炭化水素基、または、連結基を含む 1 価ハロゲン化炭化水素基を表し、Mは、ケイ素原子、ゲルマニウム原子、スズ原子、チタン原子、及びジルコニウム原子からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の金属原子を表し、Xは、加水分解性基を表し、nは、1～(m-1) のいずれかの整数を表し、mはMの原子価を表し、nが 2 以上の場合、 $R^1$ は、同一または相異なっているてもよく、(m-n) が 2 以上の場合、Xは、同一または相異なっているてもよい。) で表される化合物であることを特徴とする請求項 45～53 のいずれかに記載の自己集合膜形成溶液。

【請求項 55】

加水分解性基、または式 (I) 中の X が、C1～C6 アルコキシ基、またはアシルオキシ基であることを特徴とする請求項 45～54 のいずれかに記載の自己集合膜形成溶液。

【請求項 56】

基板が、ガラス、シリコンウェハー、セラミックス、金属、およびプラスチックから選ばれる少なくとも一つから構成されていることを特徴とする請求項 45～55 のいずれかに記載の自己集合膜形成溶液。

【請求項 57】

基板上に形成された化学吸着膜において、基板が結晶性を有さず、かつ、化学吸着膜が結晶性を有することを特徴とする化学吸着膜。

【請求項 58】

少なくとも 1 以上の加水分解性基を有する金属系界面活性剤を用いて形成された化学吸着膜であることを特徴とする請求項 57 に記載の化学吸着膜。

【請求項 59】

単分子膜であることを特徴とする請求 57 または 58 のいずれかに記載の化学吸着膜。

【請求項 60】

基板がその表面に活性水素を含む基板であることを特徴とする請求項 57～59 のいずれかに記載の化学吸着膜。

【請求項 61】

自己集合膜であることを特徴とする請求項 57～60 のいずれかに記載の化学吸着膜。

【請求項 62】

少なくとも 1 以上の加水分解性基を有する金属系界面活性剤が、式 (I)

【化4】



(式中、 $R^1$ は、1価炭化水素基、置換基を有する1価炭化水素基、1価ハロゲン化炭化水素基、連結基を含む1価炭化水素基、または、連結基を含む1価ハロゲン化炭化水素基を表し、 $M$ は、ケイ素原子、ゲルマニウム原子、スズ原子、チタン原子、及びジルコニウム原子からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属原子を表し、 $X$ は、加水分解性基を表し、 $n$ は、 $1 \sim (m-1)$ のいずれかの整数を表し、 $m$ は $M$ の原子価を表し、 $n$ が2以上の場合、 $R^1$ は、同一または相異なっているいてもよく、 $(m-n)$ が2以上の場合、 $X$ は、同一または相異なっているいてもよい。)で表される化合物であることを特徴とする請求項58～61のいずれかに記載の化学吸着膜。

【請求項63】

加水分解性基、または式(I)中の $X$ が、 $C1 \sim C6$ アルコキシ基、またはアシルオキシ基であることを特徴とする請求項58～62のいずれかに記載の化学吸着膜。

【請求項64】

基板が、ガラス、シリコンウェハー、セラミックス、金属、およびプラスチックから選ばれる少なくとも一つから構成されていることを特徴とする請求項57～63のいずれかに記載の化学吸着膜。



【書類名】明細書

【発明の名称】有機薄膜製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、活性水素を含む基材の表面に金属-酸素結合を介して有機薄膜を形成する製造方法およびその有機薄膜製造用溶液の保存方法に関し、これらに関連して、自己集合膜形成溶液、及び結晶性化学吸着膜に関する。

【背景技術】

【0002】

耐剥離性が高く、ピンホールフリーでナノメートルオーダーの膜厚、即ち透明性が高く基材表面の光沢や基材の透明性を損なわない化学吸着単分子膜の製造方法が幾つか知られている。(特許文献1、2、3を参照)

しかしながら、このような従来の化学吸着単分子膜の製造方法は、クロロシラン系の界面活性剤と基材表面の活性水素との脱塩酸反応で被膜を形成していたため、膜製造時に有害な塩酸ガスが発生するという極めて大きい問題があった。また、アルコキシシラン界面活性剤を脱アルコール反応して分子膜を形成することの試みもあるが、反応速度が遅く膜形成を手軽に行えないという問題があった。また、脱アルコール触媒の使用も考えられるが、単に脱アルコール触媒の添加するだけでは、空気中の水分により界面活性剤が自ら架橋してしまい失活するという問題がある。すなわち、表面処理剤に水が含まれるようになると、基材表面と反応する前に界面活性剤が自ら架橋してしまい、基材表面の固液界面での反応が阻害されて化学吸着膜ができにくくなるという問題があった。

【0003】

また、上記問題を解決するために、活性水素を含む基材の表面に化学吸着膜を形成する方法として、例えば、少なくともアルコキシシラン系界面活性剤と、活性水素を含まない非水系溶媒と、シラノール縮合触媒を含む混合溶液を、前記基材表面に接触させて、前記基材表面にシロキサン結合を介して共有結合した化学吸着膜を形成することを特徴とする化学吸着膜の製造方法が知られている。シラノール縮合触媒として、カルボン酸金属塩、カルボン酸エステル金属塩、カルボン酸金属塩ポリマー、カルボン酸金属塩キレート、チタン酸エステル及びチタン酸エステルキレート類から選ばれる少なくとも一つの物質が例示されている。(特許文献4を参照)

基材の表面に結晶性を有する化学吸着膜を形成する方法として、例えば、精製水を滴下したシリコンウエファ表面にシラン系界面活性剤溶の有機溶媒溶液を展開して結晶性単分子膜が形成する方法が知られている。(非特許文献1を参照)

【特許文献1】特開平4-132637号公報

【特許文献2】特開平4-221630号公報

【特許文献3】特開平4-367721号公報

【特許文献4】特開平8-337654号公報

【非特許文献1】Bull.Chem.Soc.Jpn., 74, 1397-1401(2001)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかし、上記方法を用いたとしても、成膜に時間がかかったり、膜中にシラノール縮合触媒が残存するという問題があった。残存したまま化学吸着を行わせると、それらの触媒が、吸着を阻害し、緻密な単分子膜ができないという問題があった。特に、電気デバイス等の設計における微細なパターンニングにおいては、上記不純物になるべく少なく、緻密な単分子膜の安定な供給が要求されている。

また、上記した結晶性化学吸着膜製造方法においても、基板の種類に制限があり、非結晶性の基板上に結晶性化学吸着膜を形成した例は今まで知られていない。

本発明は、すばやく成膜でき、しかも不純物の少なく、緻密な有機薄膜を安定に複数回、連続に形成することのできる製造方法、該薄膜を製造するための溶液の保存方法、及び

、非結晶性基板上においても結晶性を有する化学吸着膜を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、少なくとも1以上の加水分解性基を有する金属系界面活性剤、及び該金属系界面活性剤と相互作用し得る触媒を含む有機溶媒溶液中の水分量を所定量範囲内に保持することにより、有機薄膜を同一溶液を用いて2回以上繰り返し安定にしかも速やかに形成することができること、また、有機溶媒溶液中で、自己集合有機薄膜を形成する分子が、集合体を形成していること、及び得られた膜が、ガラス等の非結晶性基板上であっても、結晶性を有することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】

すなわち、本発明は、

(1) 基板表面上への有機薄膜製造方法において、少なくとも1以上の加水分解性基を有する金属系界面活性剤、及び該金属系界面活性剤と相互作用し得る触媒を含む有機溶媒溶液に、該基板を接触させる工程を含み、該有機溶媒溶液中の水分量を所定量範囲内にすることを特徴とする有機薄膜製造方法に関し、

(2) 基板表面上への有機薄膜製造方法において、少なくとも1以上の加水分解性基を有する金属系界面活性剤、及び該金属系界面活性剤と相互作用し得る触媒を含む有機溶媒溶液に、該基板を接触させる工程を含み、該有機溶媒溶液中の水分量を所定量範囲内に保持し、同一溶液を用いて該工程を2回以上繰り返すことを特徴とする有機薄膜製造方法に関し、

(3) 同一溶液を用いて該工程を2回以上繰り返すことが、同一溶液を用いて、2以上の該基板に対して該工程を行なうことであることを特徴とする(2)に記載の有機薄膜製造方法、

(4) 該基板を接触させる工程が、該基板を該有機溶媒溶液中に浸漬させる工程であることを特徴とする(1)～(3)のいずれかに記載の有機薄膜製造方法、

(5) 該基板を接触させる工程の後、該基板を洗浄する工程を設けることを特徴とする(1)～(4)のいずれかに記載の有機薄膜製造方法、

(6) 該基板を接触させる工程の後、該基板を加熱する工程を設けることを特徴とする(1)～(5)のいずれかに記載の有機薄膜製造方法、

(7) 水分量を所定量範囲にするまたは保持する手段が、有機溶媒溶液に接触して水層を設けることを特徴とする(1)～(6)のいずれかに記載の有機薄膜製造方法、

(8) 水分量を所定量範囲にするまたは保持する手段が、該有機溶媒溶液中に、保水することができる物質に水分を含ませた状態で共存させておくことを特徴とする(1)～(6)のいずれかに記載の有機薄膜製造方法、

(9) 保水することができる物質が、ガラス繊維フィルターであることを特徴とする(8)に記載の有機薄膜製造方法、

(10) 水分量を所定量範囲にするまたは保持する手段が、該有機溶媒溶液中に、水分を含む気体を吹き込む手段であることを特徴とする(1)～(6)のいずれかに記載の有機薄膜製造方法、

(11) 所定量範囲の水分量が50～1000ppmの範囲であることを特徴とする(1)～(10)のいずれかに記載の有機薄膜製造方法

(12) 所定量範囲の水分量が、一部採取した該溶液をカルフィッシャー法で測定した値であることを特徴とする(1)～(11)のいずれかに記載の有機薄膜製造方法、

(13) 有機溶媒が、炭化水素系溶媒であることを特徴とする(1)～(12)のいずれかに記載の有機薄膜製造方法、

(14) 金属系界面活性剤と相互作用し得る触媒が、金属酸化物、金属アルコキシド類、金属アルコキシド類部分加水分解生成物、シラノール縮合触媒、及び酸触媒からなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする(1)～(13)のいずれかに記載の有機薄膜製造方法、

(15) 金属アルコキシド類部分加水分解生成物が、有機溶媒中、酸、塩基、及び／または分散安定化剤の非存在下、凝集せずに安定に分散している性質を有することを特徴とする(14)に記載の有機薄膜製造方法、

(16) 金属アルコキシド類部分加水分解生成物が、有機溶媒中、酸、塩基、及び／または分散安定化剤の非存在下、金属アルコキシド類に対し0.5～2.0倍モル未満の水を用い、-100℃から有機溶媒還流温度範囲で加水分解して得られた生成物であることを特徴とする(14)または(15)に記載の有機薄膜製造方法、

(17) 金属酸化物、金属アルコキシド類、金属アルコキシド類部分加水分解生成物中の金属が、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、ケイ素、ゲルマニウム、インジウム、スズ、タンタル、亜鉛、タングステン、鉛からなる群から選ばれる1種以上であることを特徴とする(14)～(16)のいずれかに記載の有機薄膜製造方法、

(18) 有機薄膜が、結晶性の膜であることを特徴とする(1)～(17)のいずれかに記載の有機薄膜製造方法、

(19) 有機薄膜が、単分子膜であることを特徴とする(1)～(18)のいずれかに記載の有機薄膜製造方法、

(20) 基板がその表面に活性水素を含む基板であることを特徴とする(1)～(19)のいずれかに記載の有機薄膜製造方法、

(21) 有機薄膜が、化学吸着膜であることを特徴とする(1)～(20)のいずれかに記載の有機薄膜製造方法、

(22) 有機薄膜が、自己集合膜であることを特徴とする(1)～(21)のいずれかに記載の有機薄膜製造方法、

(23) 少なくとも1以上の加水分解性基を有する金属系界面活性剤が、式(I)

【化1】



(式中、 $R^1$ は、1価炭化水素基、置換基を有する1価炭化水素基、1価ハロゲン化炭化水素基、連結基を含む1価炭化水素基、または、連結基を含む1価ハロゲン化炭化水素基を表し、 $M$ は、ケイ素原子、ゲルマニウム原子、スズ原子、チタン原子、及びジルコニウム原子からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属原子を表し、 $X$ は、加水分解性基を表し、 $n$ は、1～( $m-1$ )のいずれかの整数を表し、 $m$ は $M$ の原子価を表し、 $n$ が2以上の場合、 $R^1$ は、同一または相異なっているいてもよく、( $m-n$ )が2以上の場合、 $X$ は、同一または相異なっているいてもよい。)で表される化合物であることを特徴とする(1)～

(22)のいずれかに記載の有機薄膜製造方法、

(24) 加水分解性基または式(I)中の $X$ が、 $C1\sim C6$ アルコキシ基、またはアシルオキシ基であることが特徴とする(1)～(23)のいずれかに記載の有機薄膜製造方法、

(25) 基板が、ガラス、シリコンウェハー、セラミックス、金属、およびプラスチックから選ばれる少なくとも一つから構成されていることを特徴とする(1)～(24)のいずれかに記載の有機薄膜製造方法に関する。

【0007】

(26) 有機溶媒中、少なくとも1以上の加水分解性基を有する金属系界面活性剤を、該金属系界面活性剤と相互作用し得る触媒と水で処理した溶液を、溶液中の水分量を所定量範囲内に保持する手段とともに、容器詰めすることを特徴とする基板表面上への有機薄膜製造用溶液の保存方法に関し、

(27) 水分量を所定量範囲内に保持する手段が、有機溶媒に接触して水層を設けることを特徴とする(26)に記載の保存方法、

(28) 水分量を所定量範囲内に保持する手段が、該有機溶媒溶液中に、保水することができる物質に水分を含ませた状態で共存させておくことであることを特徴とする(26)に記載の保存方法、

- (29) 保水することができる物質が、ガラス繊維フィルターであることを特徴とする (28) に記載の保存方法、
- (30) 所定量以上の水分量が 50 ~ 1000 ppm の範囲であることを特徴とする (26) ~ (29) のいずれかに記載の保存方法、
- (31) 所定量範囲の水分量が、一部採取した該溶液をカールフィッシャー法で測定した値であることを特徴とする (26) ~ (30) のいずれかに記載の保存方法、
- (32) 有機溶媒が、炭化水素系溶媒であることを特徴とする (26) ~ (31) のいずれかに記載の保存方法、
- (33) 金属系界面活性剤と相互作用し得る触媒が、金属酸化物、金属アルコキシド類、金属アルコキシド類部分加水分解生成物、シラノール縮合触媒、及び酸触媒からなる群から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする (26) ~ (32) のいずれかに記載の保存方法、
- (34) 金属アルコキシド類部分加水分解生成物が、有機溶媒中、酸、塩基、及び/または分散安定化剤の非存在下、凝集せずに安定に分散している性質を有することを特徴とする (26) ~ (33) のいずれかに記載の保存方法、
- (35) 金属アルコキシド類部分加水分解生成物が、有機溶媒中、酸、塩基、及び/または分散安定化剤の非存在下、金属アルコキシド類に対し 0.5 ~ 2.0 倍モル未満の水を用い、-100 から有機溶媒還流温度範囲で加水分解して得られた生成物であることを特徴とする (26) ~ (34) のいずれかに記載の保存方法、
- (36) 金属酸化物、金属アルコキシド類、金属アルコキシド類部分加水分解生成物中の金属が、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、ケイ素、ゲルマニウム、インジウム、スズ、タンタル、亜鉛、タングステン、鉛からなる群から選ばれる 1 種以上であることを特徴とする (26) ~ (35) のいずれかに記載の保存方法、
- (37) 有機薄膜が、結晶性の膜であることを特徴とする (26) ~ (36) のいずれかに記載の保存方法、
- (38) 有機薄膜が、単分子膜であることを特徴とする (26) ~ (37) のいずれかに記載の保存方法、
- (39) 基板がその表面に活性水素を含む基板であることを特徴とする (26) ~ (38) のいずれかに記載の保存方法、
- (40) 有機薄膜が、化学吸着膜であることを特徴とする (26) ~ (39) のいずれかに記載の保存方法、
- (41) 有機薄膜が、自己集合膜であることを特徴とする (26) ~ (40) のいずれかに記載の保存方法、
- (42) 少なくとも 1 以上の加水分解性基を有する金属系界面活性剤が、式 (I)

【化 2】



(式中、 $R^1$  は、1価炭化水素基、置換基を有する 1 価炭化水素基、1 価ハロゲン化炭化水素基、連結基を含む 1 価炭化水素基、または、連結基を含む 1 価ハロゲン化炭化水素基を表し、 $M$  は、ケイ素原子、ゲルマニウム原子、スズ原子、チタン原子、及びジルコニウム原子からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の金属原子を表し、 $X$  は、加水分解性基を表し、 $n$  は、1 ~ ( $m-1$ ) のいずれかの整数を表し、 $m$  は  $M$  の原子価を表し、 $n$  が 2 以上の場合、 $R^1$  は、同一または相異なってもよく、( $m-n$ ) が 2 以上の場合、 $X$  は、同一または相異なってもよい。) で表される化合物であることを特徴とする (26) ~ (41) のいずれかに記載の保存方法、

(43) 加水分解性基、または式 (I) 中の  $X$  が、C1 ~ C6 アルコキシ基、またはアシルオキシ基であることを特徴とする (26) ~ (42) のいずれかに記載の保存方法、

(44) 基板が、ガラス、シリコンウェハー、セラミックス、金属、およびプラスチックから選ばれる少なくとも一つから構成されることを特徴とする (26) ~ (43) のい

れかに記載の保存方法に関する。

(45) 基板表面上へ自己集合膜を製造する溶液であって、自己集合膜を形成する分子が、溶液中において集合体を形成していることを特徴とする自己集合膜形成溶液に関し、

(46) 自己集合膜を形成する分子が、少なくとも1以上の加水分解性基を有する金属系界面活性剤であることを特徴とする(45)に記載の自己集合膜形成溶液、

(47) 該集合体が、少なくとも1以上の加水分解性基を金属系界面活性剤と相互作用し得る触媒と水で処理して得られることを特徴とする(45)または(46)に記載の自己集合膜形成溶液、

(48) 該集合体の平均粒径が、10～1000 nmの範囲であることを特徴とする(45)～(47)のいずれかに記載の自己集合膜形成溶液、

(49) 同一溶媒中で、該集合体のゼータ電位値が、該基板のゼータ電位値以上であることを特徴とする(45)～(48)のいずれかに記載の自己集合膜形成溶液、

(50) 自己集合膜が、結晶性の膜であることを特徴とする(45)～(49)のいずれかに記載の自己集合膜形成溶液、

(51) 自己集合膜が、単分子膜であることを特徴とする(45)～(50)のいずれかに記載の自己集合膜形成溶液、

(52) 基板がその表面に活性水素を含む基板であることを特徴とする(45)～(51)のいずれかに記載の自己集合膜形成溶液、

(53) 自己集合膜が、化学吸着膜であることを特徴とする(45)～(52)のいずれかに記載の自己集合膜形成溶液、

(54) 少なくとも1以上の加水分解性基を有する金属系界面活性剤が、式(I)

【化3】



(式中、 $R^1$ は、1価炭化水素基、置換基を有する1価炭化水素基、1価ハロゲン化炭化水素基、連結基を含む1価炭化水素基、または、連結基を含む1価ハロゲン化炭化水素基を表し、Mは、ケイ素原子、ゲルマニウム原子、スズ原子、チタン原子、及びジルコニウム原子からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属原子を表し、Xは、加水分解性基を表し、nは、1～(m-1)のいずれかの整数を表し、mはMの原子価を表し、nが2以上の場合、 $R^1$ は、同一または相異なっているいてもよく、(m-n)が2以上の場合、Xは、同一または相異なっているいてもよい。)で表される化合物であることを特徴とする(45)～(53)のいずれかに記載の自己集合膜形成溶液、

(55) 加水分解性基、または式(I)中のXが、C1～C6アルコキシ基、またはアシルオキシ基であることを特徴とする(45)～(54)のいずれかに記載の自己集合膜形成溶液、

(56) 基板が、ガラス、シリコンウェハー、セラミックス、金属、およびプラスチックから選ばれる少なくとも一つから構成されていることを特徴とする(45)～(55)のいずれかに記載の自己集合膜形成溶液に関する。

【0008】

(57) 基板上に形成された化学吸着膜において、基板が結晶性を有さず、かつ、化学吸着膜が結晶性を有することを特徴とする化学吸着膜に関し、

(58) 少なくとも1以上の加水分解性基を有する金属系界面活性剤を用いて形成された化学吸着膜であることを特徴とする(57)に記載の化学吸着膜、

(59) 単分子膜であることを特徴とする(57)または(58)のいずれかに記載の化学吸着膜、

(60) 基板がその表面に活性水素を含む基板であることを特徴とする(57)～(59)のいずれかに記載の化学吸着膜、

(61) 自己集合膜であることを特徴とする(57)～(60)のいずれかに記載の化学吸着膜、

(62) 少なくとも1以上の加水分解性基を有する金属系界面活性剤が、式(I)  
【化4】



(式中、 $R^1$ は、1価炭化水素基、置換基を有する1価炭化水素基、1価ハロゲン化炭化水素基、連結基を含む1価炭化水素基、または、連結基を含む1価ハロゲン化炭化水素基を表し、 $M$ は、ケイ素原子、ゲルマニウム原子、スズ原子、チタン原子、及びジルコニウム原子からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属原子を表し、 $X$ は、加水分解性基を表し、 $n$ は、1～( $m-1$ )のいずれかの整数を表し、 $m$ は $M$ の原子価を表し、 $n$ が2以上の場合、 $R^1$ は、同一または相異なっているもよく、( $m-n$ )が2以上の場合、 $X$ は、同一または相異なっているもよい。)で表される化合物であることを特徴とする(58)～(61)のいずれかに記載の化学吸着膜、

(63) 加水分解性基、または式(I)中の $X$ が、C1～C6アルコキシ基、またはアシルオキシ基であることを特徴とする(58)～(62)のいずれかに記載の化学吸着膜、

(64) 基板が、ガラス、シリコンウェハー、セラミックス、金属、およびプラスチックから選ばれる少なくとも一つから構成されていることを特徴とする(57)～(63)のいずれかに記載の化学吸着膜に関する。

#### 【発明の効果】

##### 【0009】

本発明の方法を用いることで、緻密な有機薄膜を、同一溶液を用いてあらゆる材質の複数の基板上に速やかに2回以上繰り返し形成でき、さらに、基板の材質、基板の結晶性にかかわらず、結晶性を有する化学吸着膜を成膜することができる。このような、有機薄膜は、電化製品、自動車、産業機器、鏡、眼鏡レンズ等の耐熱性、耐候性、耐摩耗性超薄膜コーティングを必要とする機器に極めて容易に適用でき、産業上の利用価値は高いといえる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

##### 【0010】

本発明に用いられる少なくとも1以上の加水分解性基を有する金属系界面活性剤としては、少なくとも加水分解可能な官能基と疎水性基とを同一分子内に有するものであれば、特に制限されないが、特に基板表面上の活性水素と反応して結合を形成することができる加水分解性基を有するのが好ましく、具体的には、特に式(I)で表される化合物を好ましく例示することができる。

##### 【0011】

式(I)中、 $R^1$ は、1価炭化水素基、置換基を有する1価炭化水素基、1価ハロゲン化炭化水素基、置換基を有する1価ハロゲン化炭化水素基、連結基を含む1価炭化水素基、または、連結基を含む1価ハロゲン化炭化水素基を表し、 $n$ が2以上の場合には同一、または相異なっているもよい。

##### 【0012】

$R^1$ が1価炭化水素基である場合、炭素数1～30のアルキル基、炭素数1～30のアルケニル基、またはアリアル基が好ましい。 $R^1$ が1価ハロゲン化炭化水素基である場合、該基とは炭化水素基中の水素原子の1個以上がハロゲン原子に置換された基をいい、アルキル基中の水素原子の2個以上がハロゲン原子に置換された基が好ましい。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等が挙げられ、フッ素原子が好ましい。

##### 【0013】

$R^1$ がフッ素化アルキル基である場合、直鎖構造または分岐構造が好ましく、分岐構造である場合には、分岐部分が炭素数1～4程度の短鎖である場合が好ましい。また、末端炭素原子にフッ素原子が1個以上結合した基が好ましく、特に末端炭素原子にフッ素原子が3個結合した $CF_3$ 基部分を有する基が好ましいが、末端が、フッ素原子が置換しない炭化水素基で内部の炭素鎖にフッ素原子が置換した炭素鎖であっても構わない。



## 【0014】

また、フッ素化アルキル基中のフッ素原子数は、 $[(\text{フッ素化アルキル基中のフッ素原子数}) / (\text{フッ素化アルキル基に対応する同一炭素数のアルキル基中に存在する水素原子数}) \times 100] \%$ で表現したときに、60%以上が好ましく、特に80%以上が好ましい。さらに、末端部分にアルキル基の水素原子の全てがフッ素原子に置換されたペルフルオロアルキル部分を有し、金属原子との間に $-(\text{CH}_2)_h-$  ( $h$ は1~6の整数であり、2~4の整数が好ましい)である基が存在する基が好ましい。該好ましい基の態様は、 $\text{R}^1$ が置換基や連結基を有する1価ハロゲン化炭化水素基である場合も同様である。

## 【0015】

$\text{R}^1$ が置換基を有する1価炭化水素基である場合、1価炭化水素基の水素原子が置換基に置換された基をいい、 $\text{R}^1$ が置換基を有する1価ハロゲン化炭化水素基である場合、1価ハロゲン化炭化水素基中の水素原子またはハロゲン原子の一部が置換基に置換された基をいう。これらの基中の置換基としては、カルボキシル基、アミド基、イミド基、エステル基、アルコキシ基または水酸基等が挙げられる。また、これらの基中の置換基の数は1~3個が好ましい。

## 【0016】

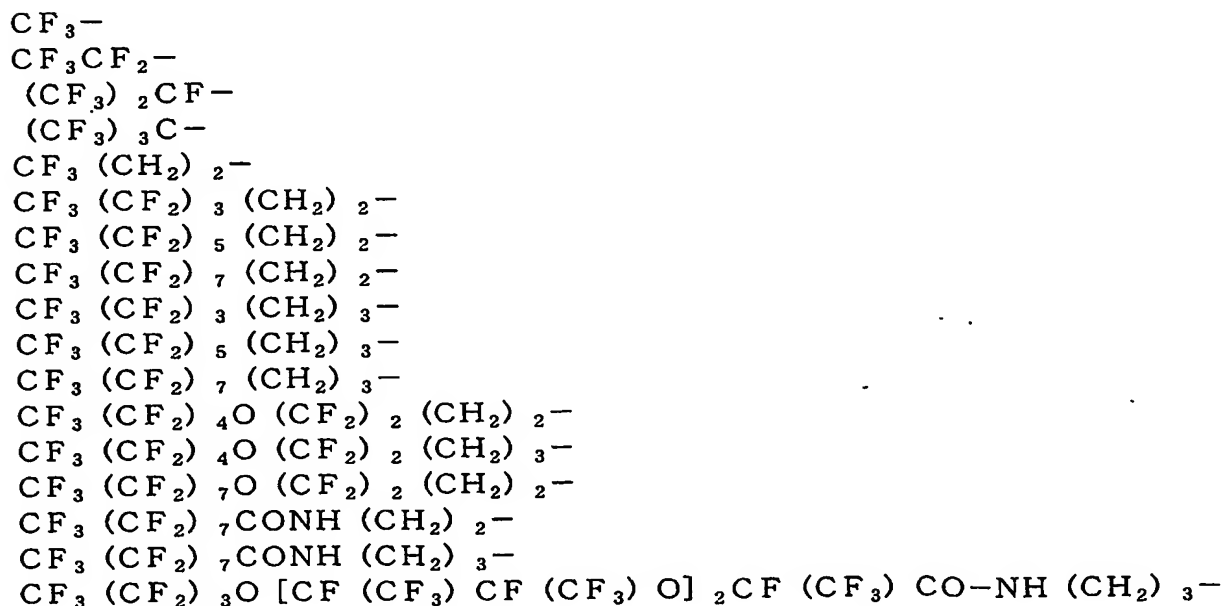
また、 $\text{R}^1$ が連結基を含む1価炭化水素基、または、連結基を含む1価ハロゲン化炭化水素基である場合、1価炭化水素基または1価ハロゲン化炭化水素の炭素-炭素結合間に連結基を含む基、または、1価炭化水素基または1価ハロゲン化炭化水素の金属原子に結合する末端に連結基が結合した基が挙げられる。連結基としては、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{COO}-$ または $-\text{CONR}^{21}-$  ( $\text{R}^{21}$ は水素原子またはアルキル基)等が好ましい。

## 【0017】

これらのうち、撥水性、耐久性の観点から、 $\text{R}^1$ として、長鎖アルキル基、フッ素化アルキル基、または連結基を有するフッ素化アルキル基であるのが好ましい。また、膜の結晶性を向上させるためには、長鎖アルキル基が好ましい。 $\text{R}^1$ がフッ素化アルキル基または連結基を有するフッ素化アルキル基である場合の具体例としては、下記の基を具体的に例示することができる。

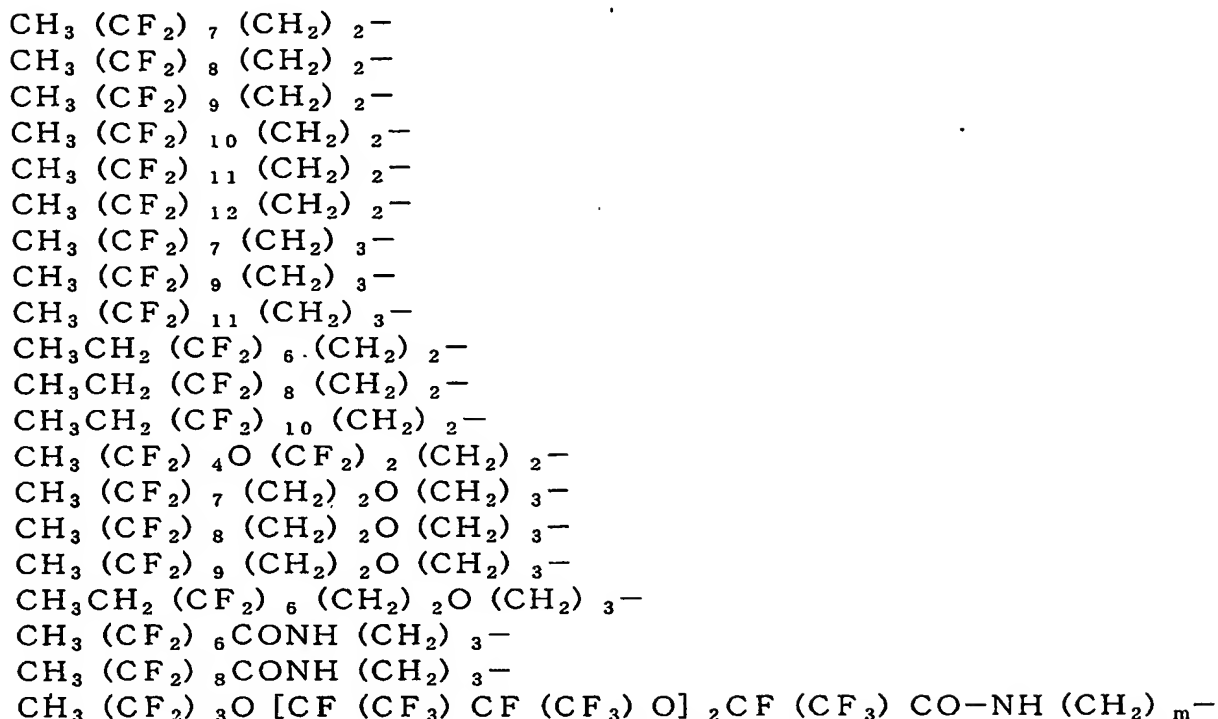
## 【0018】

## 【化5】



## 【0019】

## 【化6】



## 【0020】

式(I)中のXは、加水分解性基を表し、具体的には、水酸基、炭素数1～6のアルコキシ基、アシルオキシ基、ハロゲン原子、イソシアネート基、シアノ基、アミノ基、またはアミド基等を例示することができ、(m-n)が2以上の場合には同一または相異なっているてもよく、特に、置換基を有していてもよい炭素数1～6のアルコキシ基、アセトキシ基等のアシルオキシ基が好ましい。また、基板表面の活性水素と反応して結合を形成し得る官能基として、水酸基も好ましく例示することができる。

## 【0021】

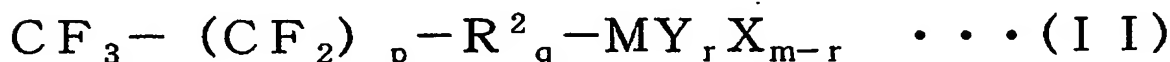
式(I)中のnは、1～(m-1)のいずれかの整数を表し、高密度の有機薄膜を製造するためには、1であるのが好ましい。Mはケイ素原子、ゲルマニウム原子、スズ原子、チタン原子、及びジルコニウム原子からなる群から選ばれる1種の原子を表し、原料の入手しやすさ、反応性等を考慮するとケイ素原子であるのが好ましい。

## 【0022】

式(I)で表される化合物中、好ましい態様の一つとして、式(II)

## 【0023】

## 【化7】



(式中、 $\text{R}^2$ は、アルキレン基、ビニレン基、エチニレン基、アリレン基、または、ケイ素原子及び/または酸素原子を含む2価官能基を表し、Yは、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、含フッ素アルキル基、または含フッ素アルコキシ基を表し、X、M、及びmは前記と同じ意味を表し、pは、0または整数を表し、qは、0又は1を表し、rは0または1～(m-1)の整数を表し、rが2以上の場合に、Yは、それぞれ同一または相異なっているてもよく、m-rが2以上の場合に、Xは、それぞれ同一または相異なっているてもよい。)で表される化合物を例示することができる。

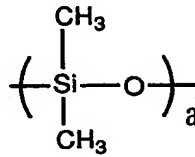
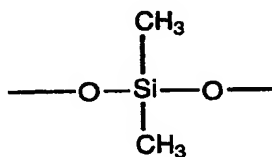
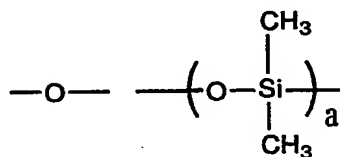
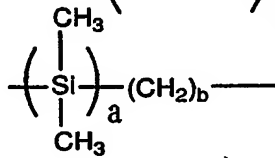
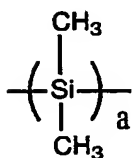
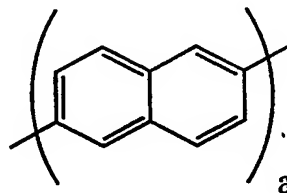
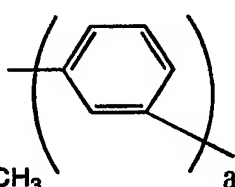
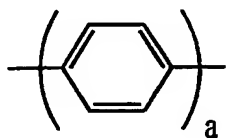
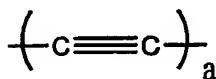
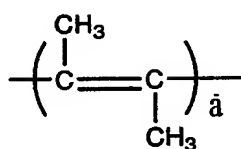
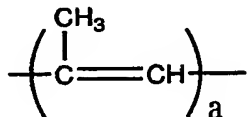
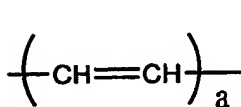
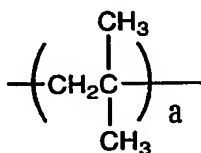
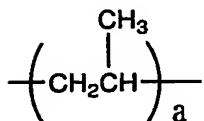
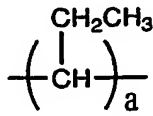
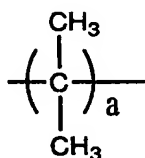
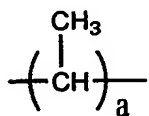
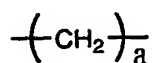
式(II)中、 $\text{R}^2$ は、アルキレン基、ビニレン基、エチニレン基、アリレン基、また



は、ケイ素原子及び／または酸素原子を含む 2 価官能基を表す。具体的には、下記式に示す官能基を例示することができる。

【0024】

【化8】



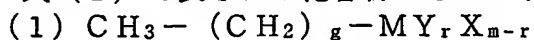
上記式中、a 及び b は 1 以上の任意の整数を表す。

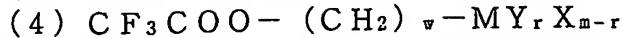
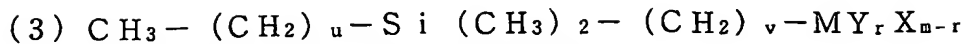
【0025】

式 (II) 中、Y は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、含フッ素アルキル基、または含フッ素アルコキシ基を表す。r は、0 または 1 ~ (m-1) のいずれかの整数を表すが、高密度の吸着膜を製造するためには、r が 0 の場合が好ましい。M、X 及び m は、式 (I) における意味と同じ意味を表す。

【0026】

式 (I) で表される化合物としては、式 (II) で表される化合物以外に





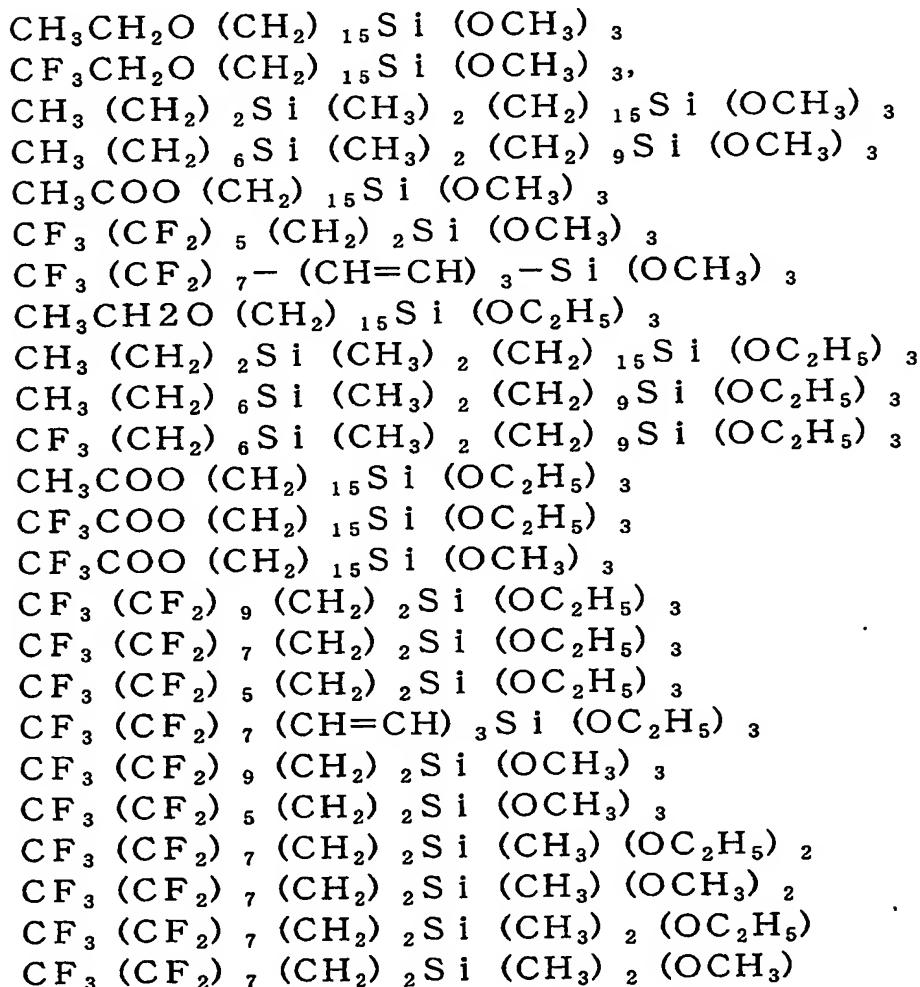
等の化合物を好ましい態様の一つとして例示することができる。式中、 $g$ 、 $s$ 、 $u$ 、 $v$ 、及び $w$ は、任意の整数を表すが、特に好ましい範囲として、 $g$ は1~25、 $s$ は0~12、 $t$ は1~20、 $u$ は0~12、 $v$ は1~20、 $w$ は1~25を例示することができ、 $M$ 、 $Y$ 、 $X$ 、 $r$ 及び $m$ は、式(II)における意味と同じ意味を表す。

## 【0027】

式(I)で表される化合物として、具体的には、金属原子としてケイ素原子を代表して下記式で示す化合物を例示することができる。尚、加水分解性基についても、例示した官能基に限定されず他の加水分解性基を同様に用いることができる。

## 【0028】

## 【化9】



## 【0029】

## 【化10】

$\text{CF}_3 (\text{CH}_2)_2 \text{SiCl}_3$   
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_3 (\text{CH}_2)_2 \text{SiCl}_3$   
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_5 (\text{CH}_2)_2 \text{SiCl}_3$   
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_7 (\text{CH}_2)_2 \text{SiCl}_3$   
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_3 (\text{CH}_2)_3 \text{SiCl}_3$   
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_5 (\text{CH}_2)_3 \text{SiCl}_3$   
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_7 (\text{CH}_2)_3 \text{SiCl}_3$   
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_4 \text{O} (\text{CF}_2)_2 (\text{CH}_2)_2 \text{SiCl}_3$   
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_4 \text{O} (\text{CF}_2)_2 (\text{CH}_2)_3 \text{SiCl}_3$   
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_7 (\text{CH}_2)_2 \text{O} (\text{CH}_2)_3 \text{SiCl}_3$   
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_7 \text{CONH} (\text{CH}_2)_2 \text{SiCl}_3$   
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_7 \text{CONH} (\text{CH}_2)_3 \text{SiCl}_3$   
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_3 \text{O} [\text{CF} (\text{CF}_3) \text{CF} (\text{CF}_3) \text{O}]_2 \text{CF} (\text{CF}_3) -$   
 $\text{CONH} (\text{CH}_2)_3 \text{SiCl}_3$

## 【0030】

## 【化11】

$\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_3 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{CH}_3) \text{Cl}_2$   
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_5 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{CH}_3) \text{Cl}_2$   
 $\text{CF}_3 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{CH}_3) \text{Cl}_2$   
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_3 (\text{CH}_2)_3 \text{Si} (\text{CH}_3) \text{Cl}_2$   
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_5 (\text{CH}_2)_3 \text{Si} (\text{CH}_3) \text{Cl}_2$   
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_7 (\text{CH}_2)_3 \text{Si} (\text{CH}_3) \text{Cl}_2$   
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_4 (\text{CF}_2)_2 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{CH}_3) \text{Cl}_2$   
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_4 (\text{CF}_2)_2 (\text{CH}_2)_3 \text{Si} (\text{CH}_3) \text{Cl}_2$   
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_4 (\text{CH}_2)_2 \text{O} (\text{CH}_2)_3 \text{Si} (\text{CH}_3) \text{Cl}_2$   
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_7 \text{CONH} (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{CH}_3) \text{Cl}_2$   
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_7 \text{CONH} (\text{CH}_2)_3 \text{Si} (\text{CH}_3) \text{Cl}_2$   
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_3 \text{O} [\text{CF} (\text{CF}_3) \text{CF} (\text{CF}_3) \text{O}]_2 \text{CF} (\text{CF}_3) -$   
 $\text{CONH} (\text{CH}_2)_3 \text{Si} (\text{CH}_3) \text{Cl}_2$   
 $\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_7 \text{SiCl}_3$

## 【0031】

## 【化12】

$\text{CH}_3 (\text{CF}_2)_7 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{OCH}_3)_3$   
 $\text{CH}_3 (\text{CF}_2)_7 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{CH}_3) (\text{OCH}_3)_2$   
 $\text{CH}_3 (\text{CF}_2)_7 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{OCH}_3)_3$   
 $\text{CH}_3 (\text{CF}_2)_7 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{NCO})_3$   
 $\text{CH}_3 (\text{CF}_2)_8 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{OCH}_3)_3$   
 $\text{CH}_3 (\text{CF}_2)_8 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{NCO})_3$   
 $\text{CH}_3 (\text{CF}_2)_9 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{OCH}_3)_3$   
 $\text{CH}_3 (\text{CF}_2)_9 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{NCO})_3$   
 $\text{CH}_3 \text{CH}_2 (\text{CF}_2)_6 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{OCH}_3)_3$   
 $\text{CH}_3 \text{CH}_2 (\text{CF}_2)_6 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{OCH}_3)_3$   
 $\text{CH}_3 \text{CH}_2 (\text{CF}_2)_6 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{NCO})_3$   
 $\text{CH}_3 \text{CH}_2 (\text{CF}_2)_8 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{OCH}_3)_3$   
 $\text{CH}_3 \text{CH}_2 (\text{CF}_2)_8 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{NCO})_3$   
 $\text{CH}_3 \text{CH}_2 (\text{CF}_2)_{10} (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{OCH}_3)_3$   
 $\text{CH}_3 (\text{CF}_2)_{40} (\text{CF}_2)_2 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{OCH}_3)_3$   
 $\text{CH}_3 (\text{CF}_2)_7 (\text{CH}_2)_2 \text{O} (\text{CH}_2)_3 \text{Si} (\text{OCH}_3)_3$   
 $\text{CH}_3 (\text{CF}_2)_8 (\text{CH}_2)_2 \text{O} (\text{CH}_2)_3 \text{Si} (\text{OCH}_3)_3$   
 $\text{CH}_3 (\text{CF}_2)_9 (\text{CH}_2)_2 \text{O} (\text{CH}_2)_3 \text{Si} (\text{OCH}_3)_3$   
 $\text{CH}_3 \text{CH}_2 (\text{CF}_2)_6 (\text{CH}_2)_2 \text{O} (\text{CH}_2)_3 \text{Si} (\text{OCH}_3)_3$   
 $\text{CH}_3 (\text{CF}_2)_6 \text{CONH} (\text{CH}_2)_3 \text{Si} (\text{OCH}_3)_3$   
 $\text{CH}_3 (\text{CF}_2)_8 \text{CONH} (\text{CH}_2)_3 \text{Si} (\text{OCH}_3)_3$   
 $\text{CH}_3 (\text{CF}_2)_3 \text{O} [\text{CF} (\text{CF}_3) \text{CF} (\text{CF}_3) \text{O}]_2 \text{CF} (\text{CF}_3)$   
 $-\text{CONH} (\text{CH}_2)_3 \text{Si} (\text{OCH}_3)_3$

## 【0032】

本発明に用いられる金属系界面活性剤と相互作用し得る触媒は、金属系界面活性剤の金属部分または加水分解性基部分等と配位結合、水素結合等を介して相互作用をすることにより、例えば、加水分解性基を活性化させ、縮合を促進させる等の作用を有する触媒であれば、特に制限されないが、具体的には、金属酸化物、金属アルコキシド類、金属アルコキシド類部分加水分解生成物、シラノール縮合触媒、及び酸触媒からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を例示することができ、特に、金属アルコキシド類、または金属アルコキシド類部分加水分解生成物が好ましい。

## 【0033】

シラノール縮合触媒として、カルボン酸金属塩、カルボン酸エステル金属塩、カルボン酸金属塩ポリマー、カルボン酸金属塩キレート、チタン酸エステル及びチタン酸エステルキレート等を例示することができる。

具体的には、酢酸第一スズ、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジオクテート、ジブチルスズジアセテート、ジオクチルスズジラウレート、ジオクチルスズジオクテート、ジオクチルスズジアセテート、ジオクタン酸第一スズ、ナフテン酸鉛、ナフテン酸コバルト、2-エチルヘキセン酸鉄、ジオクチルスズビスオクチリチオグリコール酸エステル塩、ジオクチルスズマレイン酸エステル塩、ジブチルスズマレイン酸塩ポリマー、ジメチルスズメルカプトプロピオン酸塩ポリマー、ジブチルスズビスアセチルアセテート、ジオクチルスズビスアセチルラウレート、チタンテトラエトキシサイド、チタンテトラブトキシサイド、チタンテトライソプロポキシド、チタンビス(アセチルアセトニル)ジプロピオキシド等を例示することができる。

## 【0034】

酸触媒として具体的には、塩酸、硝酸、ホウ酸、ホウフッ化水素酸等の鉱酸、酢酸、ギ酸、シュウ酸、炭酸、トリフルオロ酢酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸等の有機酸等を例示することができ、さらには、光照射によって酸を発生する光酸発生剤、

具体的には、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルホスホニウムヘキサフルオロホスフェート等を例示することができる。

#### 【0035】

本発明に用いられる金属酸化物は、特に限定されないが、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、ケイ素、ゲルマニウム、インジウム、スズ、タンタル、亜鉛、タングステン、鉛からなる群から選ばれる1種の金属からなる酸化物を好ましく例示することができる。金属酸化物は、ゾル、ゲル、固体状のもの何れも使用することができる。ゲル、ゾルの製造方法は、特に限定されず、例えばシリカゾルを例にとると、珪酸ナトリウム溶液を陽イオン交換する方法、シリコンアルコキシドを加水分解する方法等を例示することができる。特に、有機溶媒中に安定に分散しているゾルが好ましく、さらに、ゾルの粒子径が10～100 nmの範囲、さらに好ましくは、10～20 nmの範囲であるものが好ましい。ゾルの形状は特に限定されず、球状であっても、細長い形状であってもいずれでも用いることができる。

#### 【0036】

具体的には、メタノールシリカゾル、IPA-ST、IPA-ST-UP、IPA-ST-ZL、NPC-ST-30、DMAC-ST、MEK-ST、MIBK-ST、XBA-ST、PMA-ST（以上、いずれも日産化学工業社製オルガノシリカゾルの商品名を表す。）等を例示することができる。

用いる金属酸化物の量は、形成される化学吸着膜に影響がでない量であれば特に制限されないが、特に、金属系界面活性剤に対して触媒量用いるのが好ましく、さらに、金属系界面活性剤1モルに対して酸化物換算モル数で、0.001～1モル、さらに0.001～0.2モルの範囲で用いるのが好ましい。

#### 【0037】

また、本発明に用いられる金属アルコキシド類は、特に制限されないが、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、ケイ素、ゲルマニウム、インジウム、スズ、タンタル、亜鉛、タングステン、または鉛を金属原子とするアルコキシドを好ましく例示することができる。

具体的には、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7-i)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9-t)_4$ などのケイ素アルコキサイド、 $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7-i)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OSiMe}_3)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OSiEt}_3)_4$ などのチタンアルコキサイド、 $\text{Zr}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ などのジルコニウムアルコキサイド、 $\text{Al}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7-i)_4$ 、 $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ などのアルミニウムアルコキサイド、 $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ などのゲルマニウムアルコキサイド、 $\text{In}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{In}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{In}(\text{OC}_3\text{H}_7-i)_3$ 、 $\text{In}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ などのインジウムアルコキサイド、 $\text{Sn}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Sn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Sn}(\text{OC}_3\text{H}_7-i)_4$ 、 $\text{Sn}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ などのスズアルコキサイド、 $\text{Ta}(\text{OCH}_3)_5$ 、 $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 、 $\text{Ta}(\text{OC}_3\text{H}_7-i)_5$ 、 $\text{Ta}(\text{OC}_4\text{H}_9)_5$ などのタンタルアルコキサイド、 $\text{W}(\text{OCH}_3)_6$ 、 $\text{W}(\text{OC}_2\text{H}_5)_6$ 、 $\text{W}(\text{OC}_3\text{H}_7-i)_6$ 、 $\text{W}(\text{OC}_4\text{H}_9)_6$ などのタングステンアルコキサイド、 $\text{Zn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ などの亜鉛アルコキサイド、 $\text{Pb}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ などの鉛アルコキサイド等を例示することができる。

また、前記元素2種以上の金属アルコキシド類間での反応により得られた複合アルコキシド、あるいは、1種もしくは2種以上の金属アルコキシド類と1種もしくは2種以上の金属塩との反応により得られた複合アルコキシドであってもよい。さらには、これらを組み合わせ使用することも可能である。

#### 【0038】

2種以上の金属アルコキシド類間での反応により得られる複合アルコキシドとして具体的には、アルカリ金属またはアルカリ土類金属のアルコキシドと遷移金属のアルコキシドとの反応により得られた複合アルコキシドや、第3B族元素の組合せにより得られる錯塩としての複合アルコキシドを例示することができ、より具体的には、 $\text{BaTi}(\text{OR})_6$

、 $\text{SrTi}(\text{OR})_6$ 、 $\text{BaZr}(\text{OR})_6$ 、 $\text{SrZr}(\text{OR})_6$ 、 $\text{LiNb}(\text{OR})_6$ 、 $\text{LiTa}(\text{OR})_6$ 、および、これらの組合せ、 $\text{LiVO}(\text{OR})_4$ 、 $\text{MgAl}_2(\text{OR})_8$ 等を例示することができる。また、 $(\text{RO})_3\text{SiOAl}(\text{OR}')_2$ 、 $(\text{RO})_3\text{SiOTi}(\text{OR}')_3$ 、 $(\text{RO})_3\text{SiOZr}(\text{OR}')_3$ 、 $(\text{RO})_3\text{SiOB}(\text{OR}')_2$ 、 $(\text{RO})_3\text{SiONb}(\text{OR}')_4$ 、 $(\text{RO})_3\text{SiOTa}(\text{OR}')_4$ 等のシリコンアルコキシドとの反応物やその縮重合物をさらに例示することができる。ここで、RおよびR'は、アルキル基を示す。また、1種もしくは2種以上の金属アルコキシド類と1種もしくは2種以上の金属塩との反応により得られる複合アルコキシドとして、塩化物、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩、ギ酸塩、シュウ酸塩などの金属塩とアルコキシドとの反応により得られる化合物を例示することができる。

金属アルコキシド類のアルコキシ基の炭素数は特に限定されないが、含有酸化物濃度、有機物の脱離の容易さ、入手の容易さ等から、炭素数1～4がより好ましい。

用いる金属アルコキシド類の量は、形成される化学吸着膜に影響がでない量であれば特に制限されないが、特に、金属系界面活性剤に対して触媒量用いるのが好ましく、さらに、金属系界面活性剤1モル対して、0.001～1モル、さらに0.001～0.2モルの範囲で用いるのが好ましい。

#### 【0039】

本発明に用いられる金属アルコキシド類部分加水分解生成物は、金属アルコキシド類を完全に加水分解した高次の構造体になる前のオリゴマーの状態で存在する物であれば、特に制限されない。

具体的には、有機溶媒中、酸、塩基、及び／または分散安定化剤の非存在下、凝集せずに安定に分散している性質を有する分散質を好ましく例示することができる。

#### 【0040】

この場合、分散質とは、分散系中に分散している微細粒子のことをいい、具体的には、コロイド粒子等を例示することができる。また、有機溶媒は、有機物質で分散質を分散できるものであれば特に限定されず、具体的には、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール系溶媒、塩化メチレン、クロロホルム等の塩素系溶媒、ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン等の炭化水素系溶媒、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン等のエーテル系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン等の非プロトン性極性溶媒、また特開平9-208438号公報に記載されている二酸化チタン分散体の分散媒に用いられているメチルポリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタンシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン等のシリコン等を例示することができ、後述するように、水で処理する反応を低温で行うためには、水の溶解度が大きく、低温で凝固しない溶媒が好ましく、具体的には低級アルコール系溶媒、エーテル系溶媒等を好ましく例示することができる。また、これらの溶媒は1種単独で、または2種以上を混合して用いることができる。混合溶媒として用いる場合には、トルエン、キシレン等の炭化水素系溶媒と、メタノール、エタノール、イソプロパノール、t-ブタノール等の低級アルコール系溶媒の組み合わせが好ましく、さらに低級アルコール系溶媒としては、イソプロパノール、t-ブタノール等の2級以上のアルコール系溶媒が好ましい。その混合比は特に制限されないが、炭化水素系溶媒と低級アルコール系溶媒を、体積比で、99/1～1/1の範囲で用いるのが好ましい。

#### 【0041】

この場合の酸または塩基は、凝結してできた沈殿を再び分散させる解膠剤として、また、前述したように、金属アルコキシド類等を加水分解、脱水縮合させてコロイド粒子等の分散質を製造するための触媒として、及び生成した分散質の分散剤として機能するものであれば特に制限されず、酸として具体的には、塩酸、硝酸、ホウ酸、ホウフッ化水素酸等の鉱酸、酢酸、ギ酸、シュウ酸、炭酸、トリフルオロ酢酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸等の有機酸等を例示することができ、さらには、光照射によって酸を発生

する光酸発生剤、具体的には、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルホスホニウムヘキサフルオロホスフェート等を例示することができる。また、塩基として、トリエタノールアミン、トリエチルアミン、1, 8-ジアザビスクロ[5, 4, 0]-7-ウンデセン、アンモニア、ジメチルホルムアミド、ホスフィン等を例示することができる。

#### 【0042】

また、この場合の分散安定化剤とは、分散質を分散媒中になるべく安定に分散させるために添加させる成分をいい、解膠剤、保護コロイド、界面活性剤等の凝結防止剤等を示す。このような作用を有する化合物として、具体的には、キレート性の化合物を例示することができ、分子骨格中に少なくとも1個のカルボキシル基が含まれており、金属に対して強いキレート効果を有するものが好ましく、このような化合物として、グリコール酸、グルコン酸、乳酸、酒石酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸等の多価カルボン酸、またはヒドロキシカルボン酸等を例示することができ、さらに、ピロリン酸、トリポリリン酸等を例示することができる。また、同じく金属原子に対して強いキレート能力を有する多座配位子化合物として、アセチルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸-n-プロピル、アセト酢酸-i-プロピル、アセト酢酸-n-ブチル、アセト酢酸-sec-ブチル、アセト酢酸-t-ブチル、2, 4-ヘキサレンジオン、2, 4-ヘプタレンジオン、3, 5-ヘプタレンジオン、2, 4-オクタレンジオン、2, 4-ノナレンジオン、5-メチル-ヘキサレンジオン等を例示することができる。また、その他、脂肪族アミン系、ハイドロステアリン酸系、ポリエステルアミンとして、スルパース3000、9000、17000、20000、24000（以上、ゼネカ社製）、Disperbyk-161、-162、-163、-164（以上、ビュッケーミー社製）等を例示することができ、特開平9-208438号公報、特開平2000-53421号公報等に記載されているジメチルポリシロキサン・メチル（ポリシロキシアルキレン）シロキサン共重合体、トリメチルシロキシケイ酸、カルボキシ変性シリコーンオイル、アミン変性シリコーン等のシリコーン化合物等を例示することができる。

#### 【0043】

凝集せずに安定に分散している状態とは、有機溶媒中、金属-酸素結合を有する分散質が、凝結して不均質に分離していない状態を表し、好ましくは透明で均質な状態を表す。この場合、透明とは、可視光における透過率が高い状態をいい、具体的には、分散質の濃度を酸化物換算で0.5重量%とし、石英セルの光路長を1cmとし、対象試料を有機溶媒とし、光の波長を550nmとする条件で測定した分光透過率で表して好ましくは80~100%の透過率を表す状態をいう。また、本発明の分散質の粒子径は特に限定されないが、可視光における高い透過率を得るためには、その粒子径を1~100nmの範囲とするのが好ましく、1~50nm、さらには1~10nmの範囲とするのが好ましい。

#### 【0044】

このような分散質を構成する金属原子として具体的には、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、ケイ素、ゲルマニウム、インジウム、スズ、タンタル、亜鉛、タングステン、鉛を好ましく例示することができ、金属アルコキシド類として、先に例示した化合物と同様の化合物を例示することができる。

#### 【0045】

本発明に用いられる金属アルコキシド類の部分加水分解生成物の製造方法として、具体的には、有機溶媒中、酸、塩基、及び/または分散安定化剤の非存在下、上記例示した金属アルコキシド類に対し0.5~2.0倍モル未満の水を用い、-100℃から有機溶媒還流温度範囲で加水分解する方法を好ましく例示することができる。

#### 【0046】

さらに、金属アルコキシド類部分加水分解生成物の好ましい製造方法としては、

- (1) 有機溶媒中、酸、塩基、及び/または分散安定化剤の非存在下、金属アルコキシド類に対し0.5~1.0倍モル未満の水を添加する、
- (2) 有機溶媒中、酸、塩基、及び/または分散安定化剤の非存在下、加水分解が開始す

る温度以下、または0℃以下、好ましくは-50~-100℃の範囲で、金属アルコキシド類に対し1.0~2.0倍モル未満の水を添加する、

(3) 有機溶媒中、酸、塩基、及び/または分散安定化剤の非存在下、水の添加速度を制御する、添加する水の濃度を水溶性溶媒等を用いて希薄にする等の方法により加水分解速度を制御しながら、金属アルコキシド類に対し0.5~2.0倍モル未満の水を室温で添加する、

といういずれかの方法を例示することができる。また、上記(1)で設定した水の量を用いて任意の温度で処理を行った後、加水分解を開始する温度以下、または-20℃以下の温度条件下で、水の量をさらに追加して反応を行うこともできる。

#### 【0047】

用いる水は、中性であれば特に制限されないが純水または蒸留水を用いるのが好ましく、その量は、上記規定した範囲であれば特に制限されず、目的とする性質を有する分散質によって任意に選択することができる。

上記(1)における金属アルコキシド類と水との反応は、有機溶媒中で行うこともできるが、有機溶媒を用いずに直接金属アルコキシド類と水を混合することにより行うこともできる。

#### 【0048】

金属アルコキシド類と水との反応は、金属アルコキシド類の有機溶媒溶液に有機溶媒で希釈した水を添加する方法、水が懸濁または溶解した有機溶媒中に、金属アルコキシド類、または有機溶媒の希釈溶液を添加する方法、いずれの方法でも行うことができるが、水を後から添加する方法が好ましい。

金属アルコキシド類の有機溶媒中の濃度は、急激な発熱を抑制し、攪拌が可能な流動性を有する範囲であれば特に限定されないが、通常、5~30重量%の濃度範囲で行うのが好ましい。

#### 【0049】

上記(1)における金属アルコキシド類と水との反応において、その反応温度は特に制限されず、-100~100℃の範囲で行うことができ、通常、-20℃~用いた有機溶媒または加水分解によって脱離してくるアルコールの沸点の範囲で行われる。

上記(2)における水の添加温度は、金属アルコキシド類の安定性に依存するものであり、加水分解開始温度以下、または0℃以下の温度であれば特に限定されないが、金属アルコキシド類の種類によっては、金属アルコキシド類への水の添加を-50℃~-100℃の温度範囲で行うことがより好ましい。低温で水を添加し、一定時間熟成した後、室温から用いた溶媒の還流温度で加水分解、脱水縮合反応をさらに行うこともできる。

上記(3)における金属アルコキシド類と水との反応は、特殊な冷却装置を用いなくても冷却可能な温度範囲、例えば、0℃~室温の範囲で、水の添加速度を制御する等の温度以外の方法により加水分解速度を制御することにより行うことができる。一定時間熟成した後、室温から用いた溶媒の還流温度で加水分解、脱水縮合反応をさらに行うこともできる。

#### 【0050】

用いる金属アルコキシド類部分加水分解生成物の量は、形成される有機薄膜に影響がない量であれば特に制限されないが、特に、金属系界面活性剤に対して触媒量用いるのが好ましく、さらに、金属系界面活性剤1モル対して酸化物換算モル数で、0.001~1モル、さらに、0.001~0.2モルの範囲で用いるのが好ましい。

#### 【0051】

有機薄膜形成溶液に用いられる有機溶媒として、具体的には炭化水素系溶媒、フッ化炭素系溶媒、またはシリコン系溶媒等を例示することができ、特に沸点が100~250℃のものが好ましく、さらに、炭化水素系溶媒を好ましく例示することができる。具体的には、ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、石油ナフサ、ソルベントナフサ、石油エーテル、石油ベンジン、イソパラフィン、ノルマルパラフィン、デカリン、工業ガソリン、灯油、リグロイン、ジメチルシリコン、フェニルシリコン、ア



ルキル変性シリコン、ポリエーテルシリコン、 $\text{CBr}_2\text{ClCF}_3$ 、 $\text{CClF}_2\text{CF}_2\text{CCl}_3$ 、 $\text{CClF}_2\text{CF}_2\text{CHFCl}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHCl}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CBrFCBrF}_2$ 、 $\text{CClF}_2\text{CClFCF}_2\text{CCl}_3$ 、 $\text{Cl}(\text{CF}_2\text{CFC1})_2\text{Cl}$ 、 $\text{Cl}(\text{CF}_2\text{CFC1})_2\text{CF}_2\text{CCl}_3$ 、 $\text{Cl}(\text{CF}_2\text{CFC1})_3\text{Cl}$ 等フロン系溶媒や、フロリナート(3M社製品)、アフルード(旭ガラス社製品)等がある。なお、これらは1種単独で用いても良いし、良く混ざるものなら2種以上を組み合わせてもよい。

#### 【0052】

本発明に用いられる有機薄膜製造用溶液中の金属系界面活性剤の含有量は、特に制限はないが、緻密な単分子膜を製造するためには、0.1~30重量%の範囲が好ましい。

また、金属系界面活性剤と相互作用し得る触媒の量は、金属系界面活性剤1モルに対して0.001~1.0モルの範囲が好ましい。

#### 【0053】

本発明の有機薄膜の製造方法は、上記した金属系界面活性剤及び触媒を含む有機溶媒溶液に、活性水素を含む基材を接触させる工程を含み、該有機溶媒溶液中の水分量を所定量範囲内にすることを特徴とする。このように水分量のある一定範囲内に制御することにより、あらゆる材質の基板に対応してすばやく有機薄膜を形成することができる。

#### 【0054】

有機薄膜形成溶液を基板表面を接触させる工程は、該基材表面に該形成溶液が接触できる方法で行えば特に制限されず、具体的には、ディップ法、スピンコート法、スプレー法、ローラコート法、メイヤー法、スクリーン印刷法、刷毛塗り法等を例示することができるが、中でもディップ法が特に好ましい。

#### 【0055】

該溶液を基板表面に接触させる温度は、該溶液が安定性を有する範囲であれば、特に制限されず、例えば、室温から溶液に用いた溶媒の還流温度範囲で行うことができる。温度は、該溶液を加熱しても、また、基板そのものを加熱することによっても行うことができる。また、膜形成を促進するために、超音波を用いることもできる。基板表面に接触させる工程は、1度に長い時間行うことも、短時間に数回に分けて行うこともできる。

#### 【0056】

有機溶媒溶液中における水分量は、所定量範囲内が好ましい。この場合、所定量範囲とは、用いる基板の材質、金属系界面活性剤、触媒、有機溶媒の種類により決めることができる。たとえば、基板表面への化学吸着が阻害される、緻密な単分子膜が製造できない、有効に用いることのできる金属系界面活性剤の量を損失する、または触媒が失活する等の問題がおきない範囲以下の量が好ましい。さらに、ディップ法により該溶液を基板に接触させる場合に、接触時間を10分間以内、好ましくは5分間以内で緻密で均質な有機薄膜を1度にしかも該溶液が接触した基板全面に形成させるために、基板表面、または膜の形成を促進活性化させるのに十分な水分量以上が好ましい。具体的には、50ppm以上が好ましく、また、50ppmから有機溶媒への飽和水分量の範囲、より具体的には、50~1000ppmの範囲が好ましい。50ppm以上で、迅速に有機薄膜の形成が行うことができ、1000ppmより小さい場合には、金属系界面活性剤等が失活するという問題がない。

尚、ここで示す水分量は、該有機溶媒溶液の一部を採取してカールフィッシャー法で測定した値を示し、その方法原理を用いた装置で測定した値であれば、測定装置については特に限定されない。尚、有機溶媒溶液として均一である場合には、均一な溶液を一部採取して測定し、有機溶媒層と水分層が2層となっている場合には、有機溶媒層より一部採取して測定し、有機溶媒中に水分層が分散し分離不可能な状態な場合には、その分散液をそのまま採取して測定した値を示す。

#### 【0057】

本発明の方法は、該基板を該溶液に接触させる工程において、該溶液中の水分量を所定量範囲内に保持し、同一溶液を用いて該工程を2回以上繰り返すことを特徴とする。所定量とは、上記した水分量の条件を満たす量が好ましく、水分量をそのように保持すること

により、液を一度の操作で交換することなく接触させる工程を複数回繰り返し行なっても、有機薄膜の形成を行うことができる。特に、2以上の各基板上に1回の接触工程操作で、しかも、該溶液に接触した全面に緻密で均質な有機薄膜を、短時間の接触時間で形成させる場合に、本発明の方法を好適に用いることができる。

この場合、同一溶液とは、1回の接触工程操作を行った後その溶液を全部または一部を廃棄して新たな溶液に交換する場合を除く意味であり、後述するように、何らかの方法で水分量を所定量範囲内に保持した溶液は、同一溶液として含むものとする。

#### 【0058】

本発明における水分量を所定量範囲内にする、または保持する手段として具体的には、

- (1) 有機溶媒溶液に接触して水層を設ける、
- (2) 有機溶媒溶液中に、保水することができる物質を、好ましくは水を含ませた状態で共存させる、
- (3) 有機溶媒溶液を、水分を含む気体に接触させる、
- (4) 適宜水を添加する、

等を例示することができ、上記のいずれかの方法を単独で採用可能であるが、併用してもよい。

また、用いる水は、中性であれば特に制限されないが純水または蒸留水を用いるのが好ましい。また、用いる有機溶媒溶液は、無水のものでも、あらかじめ一定量の水分含むものでも構わない。

#### 【0059】

上記(1)で例示した手段において、炭化水素系溶媒等の水層と分離する溶媒を用いた場合には、例えば有機溶媒層と分離した形で水層を共存させておく方法、または有機溶媒溶液を水層中に循環または通過させ分離した有機溶媒層を用いる方法等を例示することができ、低級アルコール等の水層と分離しない溶解度の大きい有機溶媒等を用いた場合には、有機溶媒は浸透しないが、水が浸透するような膜を介在させて有機溶媒溶液と水層を接触させる方法等を例示することができる。

#### 【0060】

上記(2)で例示した手段において、保水することができる物質としては、有機溶媒溶液中において水を分離せずに有機溶媒溶液中に浮遊しない物質が好ましく、具体的には、吸水性高分子等の有機系保水材、ゼオライト、珪酸白土、パーミキュライト、多孔質セラミック等の無機系保水材等を例示することができるが、ゴミ等の混入が避けられる等の理由から、特にガラス繊維フィルターが特に好ましい。また、保水することのできる物質として、溶液中に水を核とするミセル分子を形成することのできる化合物、具体的には、界面活性剤等を例示することができる。また、有機溶媒への水の溶解度をあげるために親水性の溶媒を用いる方法も考えられるが、この場合の親水性溶媒も便宜上保水することのできる物質として含むこととする。上記した保水することのできる物質に水分を含ませた状態で溶液中に共存させるのが好ましい。含ませる水分量は、特に制限されないが、有機溶媒溶液中で水が保水することのできる物質と分離して遊離していない状態になるまでの水分量が好ましい。また、水分を適時添加して保水できる物質に含ませることもできる。また、保水することのできる物質を、溶液と外気の界面または、外気から連続して溶液内に設けることにより、外気の湿気等を吸湿することにより、水分を溶液に補給することもできる。

#### 【0061】

また、上記(3)に例示した手段において、用いる気体は、溶液中の各成分に影響を及ぼさないものであれば特に制限されず、具体的には、空気、窒素ガス、アルゴンガス等を例示することができる。気体に水分を含ませる方法として、具体的には、ガスを水中に潜らせる、ガスを水または温水表面に接触させる等の水とガスを接触させる方法、水蒸気を含むガスをそのまま用いる、または一部ガスで希釈して用いる方法等を例示することができる。また、気体を加湿する方法として、具体的には、蒸気加湿法、水噴霧加湿法、または気化加熱法等を例示することができる。水分を含んだ気体と有機溶媒溶液を接触させる

方法として、具体的には、水分を含んだ気体を有機溶媒溶液中に吹き込むまたは有機溶媒溶液表面に吹き付ける方法、水分を含んだ気体雰囲気下に有機溶媒溶液を必要に応じて攪拌しながら放置する方法、また、有機溶媒溶液を、加湿された雰囲気下に、必要に応じて攪拌して放置する方法等を例示することができる。また、加湿された雰囲気下で、基板を有機溶媒溶液に接触させる工程を行うこともできる。また、水分を含んだ気体を吹き込む方法においては、必要に応じて吹き込み装置、清浄装置、ろ過装置等を付設するのが好ましい。

#### 【0062】

また、上記(4)に例示した手段において、具体的には、有機溶媒溶液中の水分量の減少を観測し、減少量に応じて水または、相溶性を有する有機溶媒もしくは同一の有機溶媒で希釈した水を適宜追加する方法、一定量の水を含有する同一組成の有機溶媒溶液を供給する方法等を例示することができる。

#### 【0063】

上記した水を保持する手段と、基板と溶液を接触させる工程との組み合わせた本発明の方法として、具体的に、基板を浸漬させて接触させる工程を例にあげると、

- (1) 水分調整槽と基板浸漬槽を設け、水分調整槽で水分調整した液を基板浸漬槽に循環する方法、
  - (2) 基板浸漬槽を複数設け、1の基板浸漬槽で基板を浸漬し、その間に他の浸漬槽において水分調整を行う方法、
  - (3) 基板浸漬槽に直接上記した水分を保持する手段を設け、適宜、水分を補給する方法等
- 等を例示することができる。

#### 【0064】

また、該溶液を基板表面に接触させた後、膜表面に付着した余分な試剤、不純物を除去するために、基板表面を洗浄する工程を設けることもできる。洗浄工程を設けることにより、膜厚を制御することができる。洗浄方法は、表面の付着物を除去できる方法であれば、特に制限されず、具体的には、金属系界面活性剤を溶解し得る溶媒中に基体を浸漬させる方法、真空中または、常圧下大気中に放置して蒸発させる方法、乾燥窒素ガス等の不活性ガスをブローして吹き飛ばす方法等を例示することができる。

上記洗浄工程の後、基板表面上に形成された膜を安定化させるために、加熱するのが好ましい。加熱する温度は、基板、膜の安定性によって適宜選択することができる。

#### 【0065】

本発明に用いられる有機溶媒溶液は、その水分量が有機薄膜の形成能に影響するため、保存中においても溶液中の水分量を所定範囲内に保持するのが好ましい。水分量を保持する手段は、前述した幾つかの方法を、同様に用いることができる。水分量が減少する原因の一つである大気中に有機溶媒とともに水分の揮散を抑制するために、密閉容器に保存するのが好ましい。

#### 【0066】

以上のようにして調整された本発明の有機薄膜用製造溶液は、特に、有機薄膜が自己集合膜である場合には、溶液中において、金属系界面活性剤等の自己集合膜を形成する分子が、各分子が溶媒により溶媒和されて単独に存在するのではなく、幾つかの分子が集合体を形成していることを特徴とする。その集合形態は特に限定されない、具体的には、自己集合膜を形成する分子同士が、疎水性部分同士、または親水性部分同士の分子間力、配位結合、または水素結合等により集合したもの、有機薄膜を形成する分子が、共有結合により結合して集合したもの、水等の他の媒体を核、もしくは仲介として、ミセル等の形成したもの、またはこれらを複合したもの等を例示することができる。

集合体の形状は特に限定されず、具体的には、球状、鎖状、帯状等を例示することができる。その平均粒径は、特に限定されないが、具体的には、1.0～1000nmの範囲を好ましく例示することができる。

また、本発明においては、上記集合体のゼータ電位の値は、同一溶液中における基板

のゼーター電位の値よりも大きい場合が好ましい。ゼーター電位値は、上記条件を満たせば特に限定されないが、集合体のゼーター電位がプラスで、基板のゼーター電位がマイナスであるのが好ましい。

#### 【0067】

本発明の有機薄膜製造方法は、特に基板表面の性状に制限されることなく有機薄膜を形成することができるが、有機薄膜を形成する分子と相互作用し得る官能基を表面に有する基板が好ましく、特にその表面に活性水素を有する基板が好ましい。

活性水素とは、プロトンとして解離しやすく反応性を有するものであれば特に制限されないが、活性水素を含む官能基として具体的には、水酸基 ( $-OH$ )、カルボキシル基 ( $-COOH$ )、ホルミル基 ( $-CHO$ )、イミノ基 ( $=NH$ )、アミノ基 ( $-NH_2$ )、チオール基 ( $-SH$ ) 等の官能基を例示することができ、特に水酸基を好ましく例示することができる。基板表面に水酸基を有する基板として、具体的には、Al、Cu、もしくはステンレス等の金属、ガラス、シリコンウエファ、セラミックス、およびプラスチックその他親水性基材等を例示することができる。尚、プラスチックや合成繊維のような表面に水酸基を持たない物質であれば、予め表面を酸素を含むプラズマ雰囲気中で、例えば 100W で 20 分程度処理若しくはコロナ処理して親水性基を導入するのが好ましい。もともと、ポリアミド樹脂やポリウレタン樹脂の場合は、表面にイミノ基 ( $-NH$ ) が存在しており、このイミノ基 ( $-NH$ ) の活性水素と化学吸着剤のアルコキシシリル基等 ( $-SiOA$ ) とが脱アルコール反応し、シロキサン結合 ( $-SiO-$ ) を形成するのでとくに表面処理を必要としない。

#### 【0068】

また、表面に活性水素を持たない基材に対して、予め  $SiCl_4$ 、 $SiHCl_3$ 、 $SiH_2Cl_2$ 、 $Cl-(SiCl_2O)_b-SiCl_3$  ( $b$  は整数) 等から選ばれる少なくとも一つの化合物を接触させ、脱塩化水素反応させ、表面に活性水素を有するシリカ下地層を形成させることによって、同様に本発明の基材として用いることができる。

#### 【0069】

また、本発明の有機薄膜製造方法は、物理的な吸着により表面に膜を形成させる方法としても用いることができるが、上記例示した表面に活性水素等を有する基板等に対しては、化学的な相互作用により基板表面に形成される化学吸着膜を形成する方法として有用であり、そのような化学吸着膜として具体的には、金属-酸素結合介して共有結合した有機薄膜を例示することができる。また、本発明の有機薄膜製造方法は、単分子膜、2 層以上の多層膜をいずれの場合にも適用することができるが、特に単分子膜の製造に好適に用いることができる。

#### 【0070】

また、本発明の有機薄膜製造方法は、自己集合膜の製造に好適に用いることができる。この場合、自己集合膜とは、外部からの強制力なしに秩序だった構造を形成する膜を意味し、動的な秩序化、または静的な秩序化のいずれの場合によって膜を形成する場合を示すものとする。

#### 【0071】

本発明の有機薄膜製造方法により得られた膜は、その有機薄膜が化学吸着膜の場合に、基板の結晶性の有無にかかわらず、結晶性を有することを特徴とする。この場合、結晶性とは、多結晶であっても、単結晶であっても構わない。

#### 【0072】

以下、実施例を用いて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明の範囲は実施例に限定されるものではない。

#### 【実施例 1】

#### 【0073】

##### (1) 触媒の調製-1

チタンテトライソプロポキシド (日本曹達 (株) 製 A-1: 純度 99%、酸化チタン換算濃度 28.2 重量%) 12.4 g を 4 つ口フラスコ中で、トルエン 45.0 g に溶解し

、窒素ガス置換した後に、エタノール／液体窒素バス中で $-80^{\circ}\text{C}$ に冷却した。別に、イオン交換水 $1.26\text{ g}$  ( $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}=1.6$ モル比)をイソプロパノール $11.3\text{ g}$ に混合後、 $-80\sim-70^{\circ}\text{C}$ に冷却した状態で、上記4つ口フラスコ中へ攪拌しながら滴下し、加水分解を行なった。滴下中は、フラスコ内の液温を $-80\sim-70^{\circ}\text{C}$ に維持した。滴下終了後、30分間冷却しながら攪拌後、室温まで攪拌しながら昇温して、無色透明な酸化チタン換算濃度5重量%の部分加水分解溶液(C-1)を得た。

#### 【0074】

##### (2) 触媒の調製-2

窒素ガス置換した4つ口フラスコ中で、チタンテトライソプロポキシド(日本曹達(株)製A-1)  $530\text{ g}$ をトルエン $1960\text{ g}$ に溶解し、エタノール／ドライアイスバスで $-15^{\circ}\text{C}$ に冷却した。別に、イオン交換水 $30.4\text{ g}$  (モル比( $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}$ ) $=0.9$ )をイソプロパノール $274\text{ g}$ に混合し、上記4つ口フラスコ中へ攪拌しながら90分間で滴下し、加水分解を行なった。滴下中は、フラスコ内の液温を $-15\sim-10^{\circ}\text{C}$ に維持した。滴下終了後、 $-10^{\circ}\text{C}$ で30分間、室温まで昇温後1時間攪拌を続け、無色透明の液体を得た。この溶液をエタノール／ドライアイスバスで $-80^{\circ}\text{C}$ に冷却し、イオン交換水 $20.3\text{ g}$  (モル比( $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}$ ) $=0.6$ )とイソプロパノール $183\text{ g}$ の混合溶液を90分間で滴下、攪拌した。滴下終了後、3時間かけて室温に戻し、この溶液を $90\sim100^{\circ}\text{C}$ で2時間還流し、酸化チタン換算濃度で5重量%の無色透明な部分加水分解溶液(C-2)を得た。この溶液は、平均粒径が $5.6\text{ nm}$ でシャープな単分散性のゾルであった。

#### 【0075】

##### (3) 触媒の調製-3

チタンテトライソプロポキシド(日本曹達(株)製A-1:純度99.9%、酸化チタン換算濃度28重量%)  $17.79\text{ g}$  ( $62.6\text{ mmol}$ )と脱水トルエン $65.31\text{ g}$ を液温 $18^{\circ}\text{C}$ 、窒素ガス雰囲気下に、フラスコ中で混合攪拌し溶解した。そこへ水 $1.69\text{ g}$  ( $93.9\text{ mmol}$ )、脱水イソプロパノール $30.42\text{ g}$ 、脱水トルエン $30.42\text{ g}$ の混合物(水の濃度は、イソプロパノールとトルエンの混合溶媒に対する水の飽和溶解度の22%に相当する)を液温 $18\sim20^{\circ}\text{C}$ で攪拌しながら2時間で滴下すると淡い黄色透明のチタンイソプロポキシドの加水分解物を含むイソプロパノール-トルエン溶液が得られた。添加水量は、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}=1.5$ モル比であった。さらに液温 $18^{\circ}\text{C}$ で1.5時間攪拌すると少し黄色が強くなり、その後、2.5時間還流すると無色の透明液となった。溶液の酸化物濃度は3.4重量%であった。この溶液にトルエンを加え、酸化物濃度1.0重量%になるように希釈し、触媒(C-3)を得た。

#### 【0076】

##### (4) 触媒の調製-4

イソプロパノール(IPA)に分散したシリカゾル(日産化学工業製IPA-ST-S、25重量%)を脱水トルエンに分散し、シリカ換算濃度1重量%の分散液(C-4)を得た。

#### 【0077】

##### (5) 触媒の調製-5

チタンテトライソプロポキシド(日本曹達(株)製A-1:純度99%、酸化チタン換算濃度28.2重量%)  $12.4\text{ g}$ を4つ口フラスコ中で、トルエン $45.0\text{ g}$ に溶解し、窒素ガス置換した後に、エタノール／ドライアイスバス中で $-20^{\circ}\text{C}$ に冷却した。別に、イオン交換水 $1.26\text{ g}$  ( $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}=1.6$ モル比)をイソプロパノール $11.3\text{ g}$ に混合後、 $-20^{\circ}\text{C}$ に冷却した状態で、上記4つ口フラスコ中へ攪拌しながら滴下し、加水分解を行なった。滴下中は、フラスコ内の液温を $-20^{\circ}\text{C}$ に維持した。滴下終了後、30分間冷却しながら攪拌後、室温まで攪拌しながら昇温して、無色透明な酸化チタン換算濃度5重量%の部分加水分解溶液(C-5)を得た。

#### 【0078】

##### (6) 触媒の調製-6

テトラキス（トリメチルシロキシ）チタニウム（Gel est 社製）を脱水トルエンに溶解して、濃度 1 重量%の触媒液（C-6）を得た。

【0079】

(7) 触媒の調製-7

触媒の調製-1において、イオン交換水を-40℃で滴下する以外同様に調製して、部分加水分解溶液（C-7）を得た。

【0080】

(8) 金属系界面活性剤

有機薄膜形成用溶液の調製用の金属系界面活性剤として、下記のM-1を用いた。

M-1: n-オクタデシルトリメトキシシラン（ODS）: Gel est 社製

【0081】

(9) 有機薄膜形成用溶液の調製方法-1

脱水トルエンにイオン交換水を加え、強く攪拌して、水分量が表1に示す所定量のトルエンを調製した。このトルエンに金属系界面活性剤M-1を最終濃度が0.5重量%になるように加え、室温で30分間攪拌した。次に、この溶液に触媒C-1~C-4を表1に示す所定量を滴下し、滴下終了後、室温で3時間攪拌して、有機薄膜形成用溶液（SA-1~SA-10）を得た。

【0082】

(10) 有機薄膜形成用溶液の調製方法-2

水分量350ppmのトルエンに金属系界面活性剤M-1を最終濃度が0.5重量%になるように加え、室温で30分間攪拌した。次に、この溶液に触媒C-1~C-4を所定量滴下し、滴下終了後、室温で3時間攪拌した。これらの溶液100gを瓶に移し、十分に水を含んだ直径3cmのガラス繊維濾紙（東洋濾紙GA-100）を瓶の底に沈ませて蓋をした。室温で2時間静置して有機薄膜形成用溶液（SA-11~SA-14）を得た。

。

【0083】

(11) 有機薄膜形成用溶液の調製方法-3

水分量350ppmのトルエンに有機薄膜原料M-1を最終濃度が0.5重量%になるように加え、室温で30分間攪拌した。この溶液に触媒C-1~C-7を所定量滴下し、滴下終了後、室温で3時間攪拌した。これらの溶液100gを瓶に移し、18L/分の送風器と木下式ガラスボールフィルターをバブリング用いて、25℃で、飽和水蒸気をバブリングさせて、水分量調整した溶液（SA-15~SA-18、SA-22~SA-25）を得た。

【0084】

(12) 有機薄膜形成用溶液の調製方法-4

脱水トルエンにイオン交換水を加え、強く攪拌して、水分量を100ppmにした水溶解トルエンを調製した。この溶液に金属系界面活性剤M-1を最終濃度が0.5重量%になるように加え、室温で30分間攪拌した。この溶液に触媒C-3を表1に示す所定量滴下し、滴下終了後、室温で3時間攪拌した。これらの溶液100gを瓶に移し、10gのイオン交換水を加え、蓋をして25℃で乳化しないように軽く5分間攪拌し、水を飽和させた溶液（SA-19~SA-20）を得た。水は、攪拌後、下層に分離していた。

【0085】

(13) 有機薄膜形成用溶液の調製方法-5

有機薄膜形成用溶液の調製方法-3（触媒C-3使用）の方法に準じ、水分量が不明のトルエンを用い、バブリング時間を調整し、水分量が250ppmの溶液（SA-21）を得た。

【0086】

(14) 有機薄膜形成用溶液の調製方法-6

比較例用の有機薄膜形成用溶液（R-1~R-6）を以下のように調整した。

R-1: イオン交換水を加えない以外は有機薄膜形成用溶液の調製方法-1と同様に調製

した。

R-2～R-4: 脱水トルエンにイオン交換水を加え、強く攪拌して、水分量が100、210、94 ppmであるトルエンを調製した。この溶液に有機薄膜原料M-1を最終濃度が0.5重量%になるように加え、室温で30分間攪拌した。次に、この溶液に触媒C-2を所定量滴下し、滴下終了後、室温で3時間攪拌して調製した。

R-5: 触媒を加えない以外は化学吸着膜形成用溶液の調製方法-1と同様に調製した。

R-6: 脱水トルエンに有機薄膜原料M-1を溶解し、室温で30分間攪拌後、触媒C-5を滴下し、室温で3時間攪拌した溶液を得た。

#### 【0087】

##### (15) 有機薄膜形成用溶液の評価

各溶媒または溶液中の水分量、粒径測定、ゼーター電位測定を下記の方法で測定した。各有機薄膜溶液の詳細を表1にまとめて示す。

##### <水分量>

各溶媒、溶液中の水分量は、電量滴定法カールフィッシャー水分計（（株）ダイアイン スツルメンツ社製CA-07）により測定した。

##### <粒径測定>

有機薄膜形成用溶液の粒径を動的光散乱法粒子径測定装置（Malvern社製HPPS）により測定した。

##### <ゼーター電位測定>

有機薄膜形成用溶液のゼーター電位をレーザーゼーター電位計（大塚電子社製ELS-8000）により測定した。

#### 【0088】



【表 1】

表 1

自己組織化 膜形成用溶 液	触 媒 (C)	M-1とC との混合比率 (X) *1	処理前の水 分量 (PPM) *2	自己組織化 膜形成溶液 中の水分量 (PPM)	溶液中の粒 子の平均粒 径	ゼーター電位
SA-1	C-1	95: 5	1000	520	—	—
SA-2	C-1	90:10	800	480	—	—
SA-3	C-2	99: 1	700	510	—	—
SA-4	C-2	90:10	1000	485	—	—
SA-5	C-2	60:40	1000	380	—	—
SA-6	C-3	95: 5	800	450	—	—
SA-7	C-3	90:10	1000	480	—	—
SA-8	C-4	90:10	1000	390	—	—
SA-9	C-2	90:10	450	140	—	—
SA-10	C-2	90:10	320	107	—	—
SA-11	C-1	90:10	145	550	—	—
SA-12	C-2	90:10	150	560	—	—
SA-13	C-3	90:10	132	580	—	—
SA-14	C-4	90:10	110	560	—	—
SA-15	C-1	90:10	145	570	—	—
SA-16	C-2	90:10	150	580	—	—
SA-17	C-3	90:10	132	580	—	—
SA-18	C-4	90:10	110	570	—	—
SA-19	C-3	95: 5	110	540	—	—
SA-20	C-3	90:10	110	530	—	—
SA-21	C-3	90:10	—	250	—	—
SA-22	C-7	90:10	240	467	—	—
SA-23	C-5	90:10	250	520	42nm	+47mV
SA-24	C-5	50:50	220	490	23nm	+53mV
SA-25	C-6	98: 2	230	510	150nm	+116mV
R-1	C-2	90:10	7	12	—	—
R-2	C-2	90:10	100	35	—	—
R-3	C-2	90:10	210	82	—	—
R-4	C-2	90:10	94	40	—	—
R-5	—	—	350	510	測定不可	0mV
R-6	C-5	90:10	3	2	測定不可	0mV

\*1: X = (M-1のモル数) : (C溶液中の金属成分の金属酸化物換算モル数)

\*2: SA-1~SA-10、R-1~R-4: トルエン中の水分量; SA-11~SA-14: 保水シートを入れる前の溶液の水分量; SA-15~SA-18、SA-22~SA-25、R-5、R-6: パブリックする前の溶液の水分量; SA-19、SA-20: 水を加える前の溶液の水分量

## 【0089】

表1のSA-1~SA-10を調製した結果から、トルエン中の水分量は、有機薄膜形成溶液を調製した時点で、当初の半分位に減少することがわかった。その原因は、今のと



ころ不明ではあるが、容器の壁への付着、大気への揮散等が考えられる。SA-11～SA-21を調製した結果から、後から水を添加する方法、水を含ませた保水シートを溶液中に共存させる方法や水蒸気を吹き込む方法において、水分を増やすことができることがわかった。このことは、何らかの原因で水分量が減った有機薄膜形成溶液であっても、水を含んだ保水シートを溶液に共存させる方法等の水分を保持できる手段を共存させて保存することにより、所定量以上の溶液中の水分量を確保することができ、保存後使用する場合に、新たに溶液中の水分量を調整することなく有機薄膜形成溶液として用いることができることを意味しているといえる。

#### 【0090】

表1のSA-23～SA-25の結果より、調製された溶液は外観的には透明であるが、粒子を形成していることがわかった。またこの粒子は、水分および触媒を添加することにより形成されていることがわかった。このことより、金属系界面活性剤M-1が、水、及び触媒との何らかの相互作用により集合体を形成したものと推定された。

また、調製された溶液は、正のゼーター電位を示した。また、同一溶液において測定したソーダライムガラス、無機アルカリガラス、シリコンウェハーのゼーター電位は、-42mV、-69mV、-35mVであり、基板のゼーター電位値よりも大きいことがわかった。水および触媒を添加しない溶液のゼーター電位値は、0mVであった。

#### 【0091】

##### (16) 有機薄膜の形成-1

超音波洗浄およびオゾン洗浄したソーダライムガラス基板(SLG)、無アルカリガラス基板(旭硝子製AN100)、シリコンウェハー(Si)、およびステンレス基板(SUS316、SUS304)を、上記の有機薄膜形成用溶液(SA-1～SA-25、R-1～R-6)中に表2に示す所定の時間浸漬後、引き上げ、トルエンで超音波洗浄した後、60℃、10分間乾燥し、M-1の有機薄膜(SAM-1～SAM-31、RL-1～RL-6)の形成を行った。

#### 【0092】

##### (17) 有機薄膜の評価

下記に示す評価方法で測定した有機薄膜の評価結果をまとめて表2に示す。

##### <接触角測定>

各試料の表面にマイクロシリンジから水、トルエンを5 $\mu$ lを滴下した後、60秒後に、接触角測定器(エルマ(株)社製、360S型)を用いて接触角を測定した。

##### <膜の密着性>

得られた有機薄膜を水中で超音波洗浄を1時間行い再度接触角を測定し、超音波洗浄前の値と比較し、同様の値を示し変化なかったものを○、接触角の低下が見られたものは×として評価した。

##### <XPS分析>

膜中の元素の分析は、XPS装置(Quntum2000)(アルバックファイ(株)製)を用いた。

##### <SPM分析>

得られた有機薄膜の形成過程および膜の欠陥の有無を走査プローブ顕微鏡(セイコーインスツルメンツ社製SPA400)で測定した。

##### <膜厚測定>

得られた有機薄膜の膜厚を多入射角分光エリプソメーター(ウーラム社製)で測定した。

##### <膜の結晶性測定>

得られた有機薄膜の結晶性を薄膜X線回折装置(RIGAKU社製ATX-G)で測定した。

#### 【0093】

【表 2】

表 2

	自己組織化膜	膜形成用溶液	基板	浸漬時間	膜の接触角 (°)		膜の密着性	膜厚 (nm)
					水	トルエン		
実施例	SAM-1	SA-1	SLG	2分	105	35	○	—
	SAM-2	SA-1	AN100	5分	106	36	○	—
	SAM-3	SA-1	Si	10分	102	33	○	—
	SAM-4	SA-2	SLG	2分	106	36	○	—
	SAM-5	SA-3	AN100	5分	104	34	○	—
	SAM-6	SA-4	Si	10分	105	32	○	—
	SAM-7	SA-5	SLG	2分	100	30	○	—
	SAM-8	SA-6	AN100	2分	101	32	○	—
	SAM-9	SA-7	Si	10分	101	31	○	—
	SAM-10	SA-8	SLG	5分	100	30	○	—
	SAM-11	SA-9	SLG	5分	101	31	○	—
	SAM-12	SA-10	SLG	5分	99	30	○	—
	SAM-13	SA-11	SLG	1分	102	32	○	—
	SAM-14	SA-12	AN100	2分	106	36	○	—
	SAM-15	SA-13	Si	5分	102	32	○	—
	SAM-16	SA-14	SLG	5分	100	30	○	—
	SAM-17	SA-15	SLG	1分	103	34	○	—
	SAM-18	SA-16	Si	5分	104	33	○	—
	SAM-19	SA-17	AN100	2分	102	32	○	—
	SAM-20	SA-18	SLG	5分	100	31	○	—
	SAM-21	SA-19	Si	5分	100	30	○	—
	SAM-22	SA-20	AN100	2分	107	35	○	—
	SAM-23	SA-22	SUS316	5分	109	23	○	—
	SAM-24	SA-22	SUS304	5分	110	27	○	—
	SAM-25	SA-23	SLG	1分	105	35	○	2.5
	SAM-26	SA-23	AN100	2分	105	35	○	2.5
	SAM-27	SA-23	Si	3分	106	36	○	2.7
	SAM-28	SA-24	AN100	2分	102	33	○	2.5
	SAM-29	SA-24	Si	2分	106	36	○	2.6
	SAM-30	SA-25	AN100	3分	104	34	○	2.5
	SAM-31	SA-25	Si	5分	105	32	○	2.6
比較例	RL-1	R-1	SLG	30分	82	13	×	—
	RL-2	R-2	Si	60分	73	9	×	—
	RL-3	R-3	SLG	5分	92	26	×	—
	RL-4	R-4	SLG	5分	88	19	×	—
	RL-5	R-5	Si	30分	65	13	×	測定不能
	RL-6	R-6	Si	60分	73	9	×	測定不能

【0094】

表2より、水分量が50ppm以下では、長時間でも十分な接触角を示す有機薄膜が得られなかった。このことは、(i)緻密な単分子膜を得るには、所定量以上の水分量が必要であり、(ii)所定量以下の水分量であったとしても、水を保持する手段により水分

を補給し、所定量以上の水分量に保持された溶液であれば、緻密な単分子膜を形成することができると言える。

SAM-1～SAM-24の膜をXPSで分析すると、基板以外の元素である炭素の強いピークが観測された。同時に基板の成分元素も確認されていること、装置の測定原理から、膜厚は、10ナノメートル以下であることが示唆され、また、炭素の面内分布も均一であった。比較例RL-1～RL-4の炭素含有量は、良好なSAMを形成する実施例の1/3程度以下であった。

#### 【0095】

また、SAM-25～31の膜厚は、M-1化合物の理論的分子長（約2.3 nm）にほぼ等しく、単分子膜であることがわかった。

また、比較例R-5及びR-6においては、測定が不能であり、単分子膜が得られていないことがわかった。以上のことより、有機薄膜形成溶液中には、有機薄膜を形成する分子の集合体である粒子が生成していること、また、その粒子のゼータ電位値が、有機薄膜を形成する基板のゼータ電位値よりも大きいことが、良好な有機薄膜を高速で生成させる上で重要であることが示唆された。

#### 【0096】

表2に示した有機薄膜SAM-25～SAM-27の薄膜X線回折図を図1に示す。図1より得られた有機薄膜は、面間隔は約4.1 Åの良好な結晶性を示しことがわかった。以上のことより、膜を構成している分子は規則的に高密度充填しており、ガラス基板等の非結晶性基板上においても非常に高速に結晶性単分子膜が形成されることがわかった。

#### 【0097】

また、表2に示したSAM-27およびSAM-31の膜形成する過程において、浸漬時間を細かく分割して、各時間における基板表面のSPMにより、膜形成過程の経時変化を測定した。その結果を図2及び図3に示した。

経時変化に伴い、基板上に有機薄膜が、徐々に成膜されることがわかった。また、膜は、単分子で成長するのではなく、集合体の一つに単位として成長することが示唆された。

（図2（a）、図3（a）を参照）図2（a）、及び図3（a）より、その集合体の粒径を測定したところ、図2では、およそ50 nmであり、図3では、及び200 nmであった。この集合体の大きさは、有機薄膜形成溶液中の粒子の大きさ（SAM-27：42 nm、SAM-31：150 nm）から計算される粒子の表面積と良好な相関が見られた。以上のことより、有機薄膜形成溶液中において形成される自己集合膜を形成する分子の集合体が、有機薄膜を高速にしかも緻密に形成するために重要であり、膜が成長する単位となっていることが示唆された。

#### 【0098】

##### （18）有機薄膜の形成-2

温度25℃、湿度35%の条件下、SA-21溶液100 g中に、オゾン洗浄した2 cm×5 cm角の無アルカリガラス基板を一度に10枚投入し、5分間浸漬後、引き上げ、トルエンで超音波洗浄後、10分間乾燥し、有機薄膜を得た。この作業を20回繰り返し、溶液の中の水分量と得られた化学吸着膜の特性を評価した。また、使用した溶液に、再度、飽和水蒸気をバブリングすることにより、水分量を250 ppmに調整して、同様の操作で有機薄膜を得た。その結果をまとめて表3に示す。

#### 【0099】

【表 3】

表 3

浸漬回数	1回目	5回目	10回目	15回目	20回目	再度 パブリング
水分量 (ppm)	250	208	156	112	101	250
接触角: 水 (°)	107	95	92	86	83	108
接触角: トリエン (°)	35	28	23	16	12	36

## 【0100】

表3に示す結果より、基板を浸漬する回数が増えるごとに、自己組織化溶液中の水は減少することがわかり、水分量の減少に伴い、得られた有機薄膜の接触角の低下が見られた。このことは、水分量の減少に伴い、水分量が多い場合と比較して、同じ浸漬時間では、緻密な単分子膜が形成されないことが示唆された。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0101】

本発明の方法を用いることで、不純物の少ない緻密な自己組織化単分子膜を製造することができ、また、この有機薄膜は、基板表面と化学吸着することにより、密着性に優れ、また、単分子で均質な膜となり、非結晶性の基板上においても、結晶性の高い膜を成膜することができる。本発明の有機薄膜は、電気デバイス用等の設計パターンの形成用に用いられ、また、エレクトロニクス製品、特に電化製品、自動車、産業機器、鏡、眼鏡レンズ等の耐熱性、耐候性、耐摩耗性超薄膜コーティングを必要とする機器に極めて容易に適用でき、産業上の利用価値は高いといえる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0102】

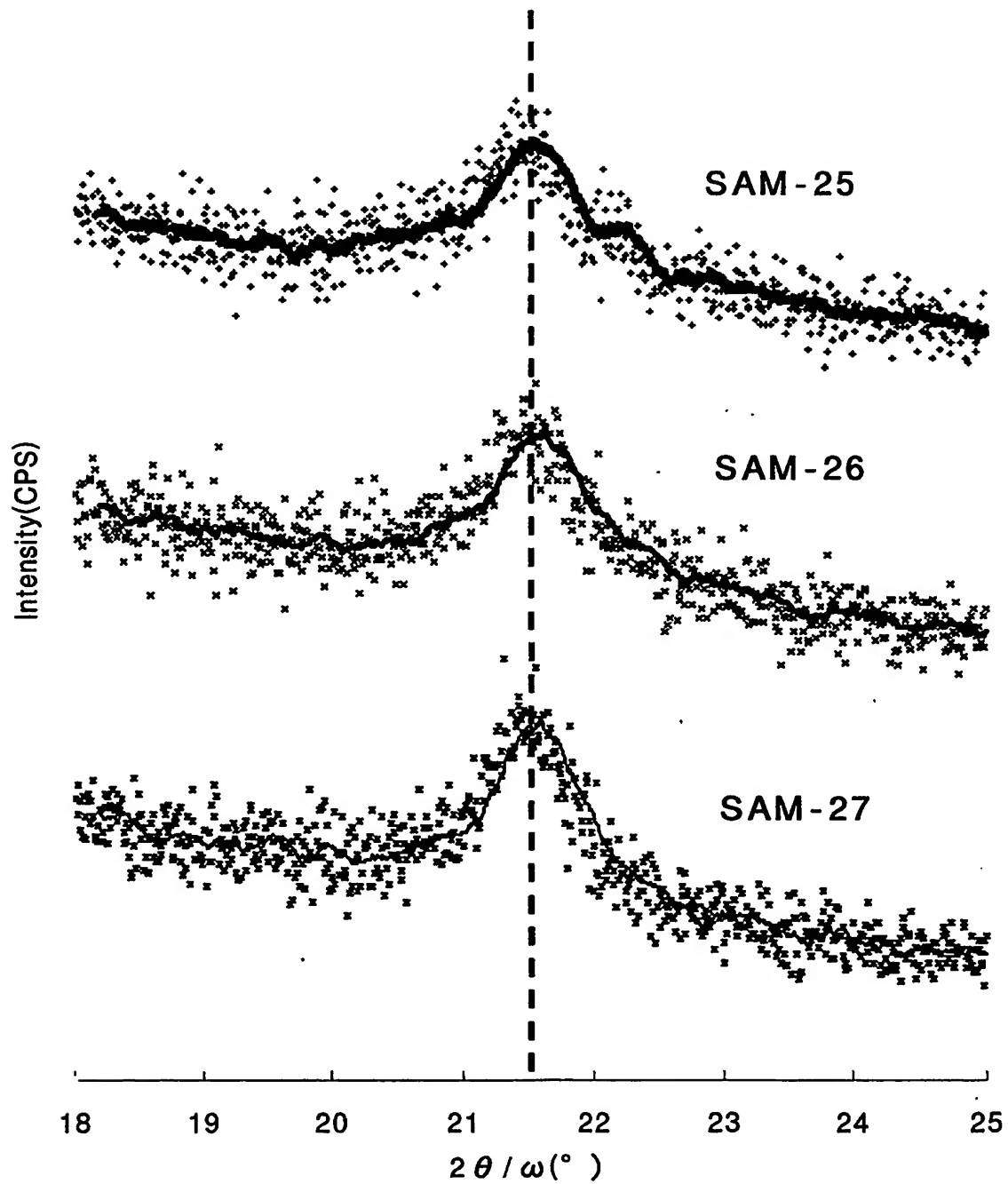
【図1】有機薄膜SAM-25～SAM-27の薄膜X線結晶回折図を示す。

【図2】SAM-27を形成する過程において、浸漬時間 (a) 1秒以下、(b) 15秒、(c) 30秒、(d) 1分として得られた有機薄膜のSPMチャートを示す。

【図3】SAM-31を形成する過程において、浸漬時間 (a) 1秒以下、(b) 15秒、(c) 1分、(d) 5分として得られた有機薄膜のSPMチャートを示す。

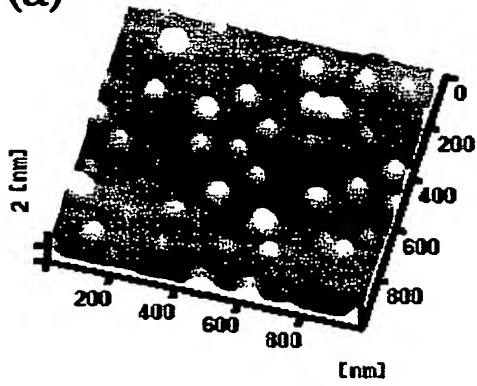
【書類名】 図面

【図 1】

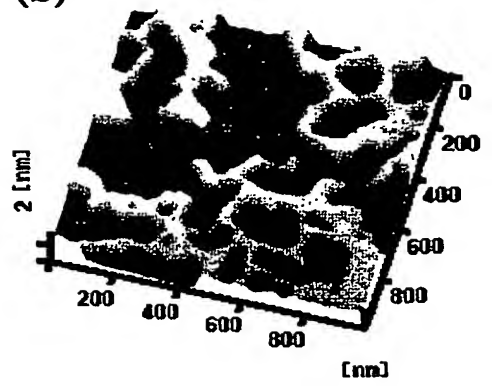


【図 2】

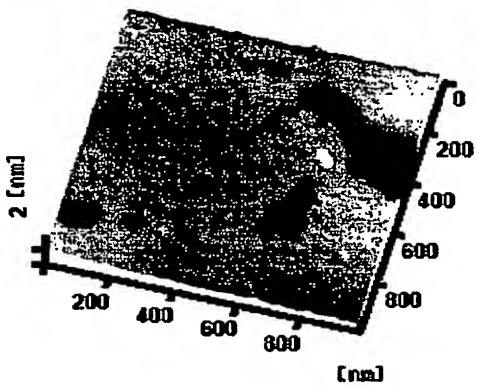
(a)



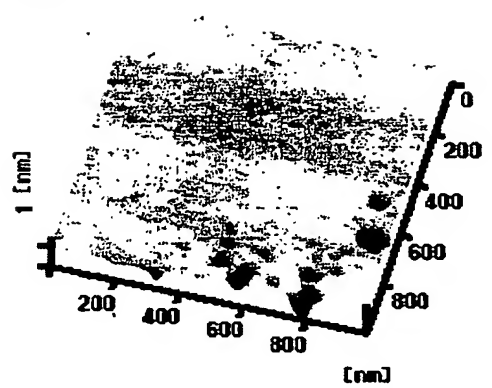
(b)



(c)

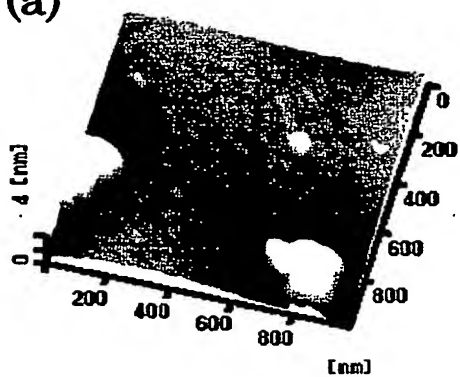


(d)

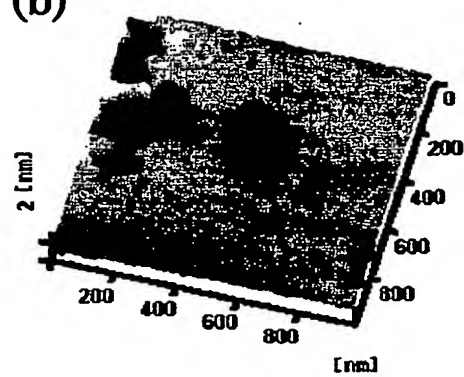


【図 3】

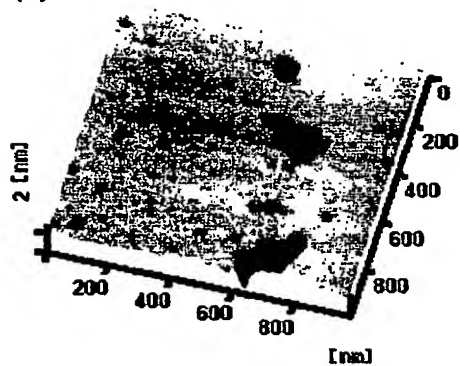
(a)



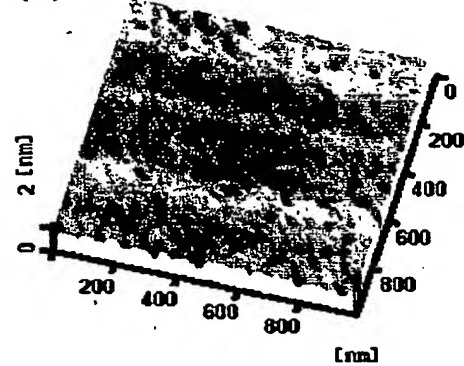
(b)



(c)



(d)



**【書類名】 要約書****【要約】**

**【課題】** 本発明は、すばやく成膜でき、しかも不純物の少なく、緻密な化学吸着膜を安定に複数回、連続に形成することのできる製造方法、該溶液の保存方法、及び、非結晶性基板上においても結晶性を有する有機薄膜を提供することを目的とする。

**【解決手段】** 少なくとも 1 以上の加水分解性基を有する金属系界面活性剤、及び特定の金属系界面活性剤の加水分解性基を活性化させる触媒を含む有機溶媒溶液中の水分量を所定量以上に保持することにより、有機薄膜を同一溶液を用いて 2 回以上繰り返し安定にしかも速やかに形成することを特徴とする活性水素を含む基材の表面上への有機薄膜製造方法。



認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-321893
受付番号	50301520245
書類名	特許願
担当官	第三担当上席 0092
作成日	平成15年 9月18日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成15年 9月12日

特願 2003-321893

出願人履歴情報

識別番号

[000004307]

1. 変更年月日

1990年 8月22日

[変更理由]

新規登録

住所

東京都千代田区大手町2丁目2番1号

氏名

日本曹達株式会社